

WILLIAM CUNHA BRANDT

Cirurgião-dentista

**DETERMINAÇÃO DO ESPECTRO DE DIFERENTES
FONTES DE LUZ E FOTOINICIADORES E SEU EFEITO NO
GRAU DE CONVERSÃO DE COMPÓSITOS
EXPERIMENTAIS CONTENDO DIFERENTES
FOTOINICIADORES**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Piracicaba, da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do Título de Mestre em Materiais Dentários.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

**Piracicaba
2007**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA**
Bibliotecário: Marilene Girello – CRB-8ª. / 6159

B734d Brandt, William Cunha.
Determinação do espectro de diferentes fontes de luz e fotoiniciadores e seu efeito no grau de conversão de compósitos experimentais contendo diferentes fotoiniciadores. / William Cunha Brandt. -- Piracicaba, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Mário Alexandre Coelho Sinhoreti.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Odontologia de Piracicaba.

1. Materiais dentários. 2. Resinas compostas. I. Sinhoreti, Mário Alexandre Coelho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Odontologia de Piracicaba. III. Título.

(mg/fop)

Título em Inglês: Spectral determination of dental photoinitiators and light-curing units. Effect on degree of conversion of experimental composites containing different photoinitiators

Palavras-chave em Inglês (Keywords): 1. Dental materials. 2. Composite resins

Área de Concentração: Materiais Dentários

Titulação: Mestre em Materiais Dentários

Banca Examinadora: Elisabete Frollini, Lourenço Correr Sobrinho, Mário Alexandre Coelho Sinhoreti

Data da Defesa: 16-02-2007

Programa de Pós-Graduação: Materiais Dentários



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE PIRACICABA



A Comissão Julgadora dos trabalhos de Defesa de Dissertação de MESTRADO, em sessão pública realizada em 16 de Fevereiro de 2007, considerou o candidato WILLIAM CUNHA BRANDT aprovado.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Mario Coelho", written over a horizontal line.

PROF. DR. MARIO ALEXANDRE COELHO SINHORETI

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Elisabete Frollini", written over a horizontal line.

PROF.^a DR.^a ELISABETE FROLLINI

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Lourenço Correr", written over a horizontal line.

PROF. DR. LOURENÇO CORRER SOBRINHO

DEDICO ESTE TRABALHO

Aos meus pais, **Norival e Eliana**, pessoas maravilhosas. Maiores exemplos de honestidade e dedicação. Sempre apoiaram minhas decisões com muito amor, carinho e incentivo em todos os momentos.

A minha irmã **Adriana**, pelo amor e amizade. Presente em todas as etapas de minha vida.

Ao grande amigo **Fred**, sempre presente. Sempre disposto a ajudar.

A **Camila**, pelo companheirismo e presença em todos os momentos de minha formação. Pensei muito nas palavras que escolheria para tentar expressar meus sentimentos, mas cheguei a conclusão de que não conseguiria, pois sempre estaria deixando de dizer algo.

Ao **Alexandre e Tânia**, pessoas dedicadas em tudo, pelo incentivo e apoio durante minha formação.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À **Deus**, pois nunca deixou de olhar por mim.

Ao **Prof. Dr. Mário Alexandre Coelho Sinhoreti**, meu mestre e orientador,
Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia
Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade
Estadual de Campinas, pela amizade e atenção a mim dispensada de forma tão
dedicada. Como orientador, pela paciência, pela grande ajuda e pela passagem
de sua experiência na forma de ensinamentos durante minha formação.

Obrigado!

AGRADECIMENTOS

À Faculdade de Odontologia de Piracicaba-UNICAMP, em nome do **Diretor Prof. Dr. Francisco Haiter Neto e Diretor Associado Prof. Dr. Marcelo de Castro Meneghim**, pela oportunidade.

Ao **Prof. Dr. Simonides Consani**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pelos ensinamentos tanto na área do ensino como na do caráter.

Ao **Prof. Dr. Lourenço Correr-Sobrinho**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade e contribuição em minha formação.

Ao **Prof. Dr. Mário Fernandes de Góes**, Titular da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela contribuição em minha formação e participação em minha qualificação.

À **Profa. Dra. Marcela Rocha de Oliveira Carrilho**, Professora do Programa de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela contribuição em minha formação.

À **Profa. Dra. Regina Maria Puppim-Rontani**, Professora do Programa de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade

de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade, contribuição em minha formação e participação em minha qualificação.

Ao **Prof. Dr. Marcelo Giannini**, Professor do Programa de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade e contribuição em minha formação.

Ao **Prof. Dr. Flávio Henrique Baggio Aguiar**, Professor de Dentística, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela amizade e participação em minha qualificação.

À **Profa. Dra. Elisabete Frollini**, Professora do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, pela disponibilização do equipamento para a realização da análise do grau de conversão deste trabalho.

Ao técnico especializado do laboratório da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, engenheiro **Marcos Blanco Cangiani**, por sempre estar à disposição quando da necessidade de sua ajuda.

À **Selma Aparecida Barbosa de Sousa Segalla**, secretária da Área de Materiais Dentários, Departamento de Odontologia Restauradora, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, Universidade Estadual de Campinas, pela atenção e amizade.

Ao acadêmico **Wanderson**, da Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, pela atenção durante as análises do grau de conversão deste trabalho.

Ao grande amigo **Luciano Gonçalves**, o qual teve enorme importância nessa etapa. Sempre presente e disposto a ajudar.

Aos grandes amigos de Piracicaba **Leandro, Tetsu e Marinaldo** pela amizade e companheirismo durante esses últimos anos.

Aos amigos de Campinas **Ignácio, Fernando e Luizinho** pela amizade.

À **CAPES**, pela bolsa concedida.

A todos os **amigos de Pós-graduação** pela amizade e pelo privilégio de tantos momentos juntos.

A todos os funcionários da FOP, que de alguma maneira, me ajudaram e tiveram sua importância durante minha formação.

A todos,

Meus sinceros agradecimentos.

***“... Nunca poderemos ser suficientemente
gratos a Deus, nossos pais e a nossos mestres...”***

Aristóteles

RESUMO

O objetivo do presente estudo foi analisar o grau de conversão (GC) de compósitos experimentais contendo diferentes fotoiniciadores quando fotoativados por diferentes fontes de luz. Um compósito experimental contendo uma mistura de BisGMA, UDMA, BisEMA e TEGDMA foi preparado com o uso dos fotoiniciadores CQ (Canforoquinona) e PPD (1-Fenil-1,2-Propanodiona). Os fotoiniciadores foram usados sozinhos ou em associação. O agente redutor usado foi a amina terciária DMAEMA (dimetil amino etil metacrilato). À mistura, foram acrescentados 65% em massa de partículas de carga silanizadas. As fontes de luz utilizadas para a fotoativação dos compósitos foi uma fonte de luz baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio – QTH (XL 2500-3M/ESPE) e duas fontes de diodo emissor de luz - LED (UltraBlue IS-DMC e UltraLume LED 5-Ultradent). Os diâmetros das pontas das fontes de luz (cm) foram mensurados para o cálculo da área de emissão de luz de cada aparelho fotoativador, e posterior verificação da irradiância (mW/cm^2) através do cálculo potência/área. As fontes de luz foram submetidas à análise de potência (mW), estando o diâmetro da ponta ativa dos fotoativadores padronizado ou não. Após, a análise das fontes de luz foi realizada através de um espectrômetro (USB 2000) e os espectros emitidos pelas fontes de luz foram registrados para a aferição da irradiância em determinados comprimentos de onda. Um espectrofotômetro (Varian Cary 5G) foi utilizado para a análise da curva de absorção dos fotoiniciadores. A análise do GC foi realizada através de Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier – FTIR. Os resultados de GC foram submetidos à análise de variância dois fatores (ANOVA-two way) e teste de Tukey (5%). De acordo com a análise das fontes de luz, o UltraLume 5 apresentou os maiores valores de irradiância ($1315 \text{ mW}/\text{cm}^2$) com pico de emissão de luz em 454nm, enquanto o UltraBlue IS os menores valores ($597 \text{ mW}/\text{cm}^2$) com pico de emissão de luz em 456nm. O aparelho XL 2500 apresentou valores intermediários de irradiância ($935 \text{ mW}/\text{cm}^2$) e pico de emissão

de luz em 484nm. A análise da curva de absorção dos fotoiniciadores demonstrou que a CQ possui absorção concentrada na região azul do espectro da luz visível com Abs_{max} em 470nm, enquanto que o PPD inicia a curva na região UV com Abs_{max} em 398nm com término na região visível. Quando os compósitos foram fotoativados pelas fontes de luz LED, não existiu diferença nos valores de GC, independentemente do fotoiniciador usado. Porém, quando a fonte de luz QTH foi utilizada, o compósito contendo PPD mostrou valores de GC estatisticamente menores que os contendo somente CQ. O fotoiniciador PPD mostrou potencial para a iniciação da reação de polimerização de compósitos dentais fotoativados. Um importante fator a ser considerado além da densidade energética total, é a correlação entre o espectro de absorção do fotoiniciador e o espectro de emissão da fonte de luz.

Palavras-chave: Fotoiniciador, PPD, Canforoquinona, Grau de conversão, Fotoativação, Resina Composta.

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the degree of conversion (DC) of experimental resin composites, with different photoinitiators, activated by different light-curing units (LCUs). A blend of BisGMA, UDMA, BisEMA and TEGDMA with camphorquinone (CQ) and/or 1-phenyl-1,2-propanedione (PPD) was prepared. Dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was used as co-initiator. Each mixture was loaded with 65wt% of silanated filler particles. Quartz-tungsten-halogen – QTH (XL 2500, 3M ESPE) or light-emitting diode – LED (UltraBlue IS-DMC and UltraLume LED 5-Ultradent) units were used for activation procedures. The diameter of the tip (cm) and the output power (mW) were obtained. The irradiance (mW/cm^2) value was calculated by the ratio of the output power by the area of the tip. The light emitted by each unit was analyzed using a spectrometer (USB 2000), and the spectral profile was recorded to assess the irradiance value in different areas of the light spectrum. The absorption curve of each photoinitiator was analyzed using a spectrophotometer (Varian Cary 5G). DC was assessed by Fourier transformed infra-red spectroscopy. Data were submitted to two-way ANOVA and Tukey's test (5%). In the LCUs analysis, UltraLume 5 showed the highest irradiance values ($1315 \text{ mW}/\text{cm}^2$), with peak of emission at 454nm, whereas UltraBlue IS presented the lowest irradiance values ($597 \text{ mW}/\text{cm}^2$), with peak of emission at 456nm. XL 2500 showed intermediary values ($935 \text{ mW}/\text{cm}^2$), with peak of emission at 484nm. The light absorption analysis of dental photoinitiators showed that CQ exhibited an absorption centered in the blue region of the light spectrum, with Abs_{max} at 470nm, while PPD initiates the curve in the UV region, with Abs_{max} at 398nm, your absorption extended to the visible region. For light-activation using the both LED units, no significant difference in DC values was observed, regardless of the photoinitiator agent. However, for activation with the QTH unit, the composite with PPD showed significantly lower DC values than composites with CQ. In summary, PPD showed potential use as initiator agent for

polymerization of light-cured dental composites. An important factor which should be considered, besides the radiant exposure, is the correlation between the absorption spectrum of the photoinitiator and the emission spectrum of the LCU.

Key Words: Photoinitiator, PPD, Camphorquinone, Degree of conversion, Photoactivation, Resin Composite.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs_{max} - Pico de absorção
BaAlSi - Bário alumínio silicato
BAPO - Óxido bis-alquil fosfínico
BD - Butanodiona
BHT - Hidroxi butil tolueno
BMA – Benzil metacrilato
BisGMA - Bisfenol glicidil dimetacrilato
BisEMA - Bisfenol A dimetacrilato etoxilado
CQ – Canforoquinona
CEMA - Cianoetilmetilanilina
DLC - Densidade de ligações cruzadas
DMAEMA - Dimetil amino etil metacrilato
DMTA - Análise dinâmico termomecânica
dp - Desvio padrão
DSC – Calorimetria Diferencial por Varredura
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier
GC - Grau de conversão
J/cm² - Joules por centímetro quadrado
L – Litro
LDR - Ligações duplas remanescentes
LED - Diodo emissor de luz
Lucirin TPO - Óxido mono-alquil fosfínico
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
MMA - Metacrilato de Metila
MPa - MegaPascal
mW/cm² - Miliwatts por centímetro quadrado
nm - nanômetro

PPD - Fenil Propanodiona

QTH - Fonte de luz baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio

SiO₂ - Sílica coloidal

TEGDMA - Trietileno glicol dimetacrilato

Tg – Temperatura de transição vítrea

UDMA - Uretano dimetacrilato

UV – Luz ultravioleta

UV-Vis – Luz ultravioleta/visível

μm - Micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
3. PROPOSIÇÃO	37
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1.1. Preparo dos compósitos experimentais	38
4.1.2. Fontes de luz	43
4.1.3. Fotoiniciadores	47
4.2.1. Preparo das amostras	48
4.2.2. Análise do grau de conversão	49
4.3. Análise estatística	51
5. RESULTADOS	52
5.1. Análise das fontes de luz	52
5.2. Análise dos fotoiniciadores	56
5.3. Análise do grau de conversão	58
6. DISCUSSÃO	61
7. CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE	75

1. INTRODUÇÃO

A síntese do BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato) em 1956 iniciou a era dos compósitos restauradores dentais (Bowen, 1962). Ainda hoje, o sistema monomérico da maioria dos compósitos é baseado no BisGMA ou em seus derivados. Devido a sua alta viscosidade, faz-se necessário a sua mistura com monômeros dimetacrilatos de baixa massa molecular para alcançar viscosidade ideal para a incorporação de partículas de carga (Bowen, 1962). O monômero mais freqüentemente usado como diluente do BisGMA é o TEGDMA (Trietileno glicol dimetacrilato) (Asmussen & Peutzfeldt, 1998; Emami *et al.*, 2005).

Outros compósitos contém, em combinação com o BisGMA e o TEGDMA, outros monômeros dimetacrilatos como o UDMA (Uretano dimetacrilato) e o BisEMA (Bisfenol A dimetacrilato etoxilado) (Asmussen & Peutzfeldt, 1998; 3M Innovative Properties Company 2000; Emami *et al.*, 2005).

Os primeiros compósitos comercializados eram fornecidos em duas pastas, que ao serem misturadas iniciavam o processo de polimerização. Nesse caso, o sistema iniciador da polimerização presente na matriz orgânica era o peróxido de benzoíla e uma amina terciária. No início da década de 70, esse tipo de compósito começou a ser substituído pelos compósitos fotoativados. No entanto, os primeiros produtos eram fotoativados por luz ultravioleta, a qual iniciava a formação de radicais livres. Porém, este tipo de fonte de luz oferecia riscos à visão, tanto do operador quanto do paciente e proporcionavam propriedades físicas e mecânicas insatisfatórias ao compósito (Blankenau *et al.*, 1983; Cook, 1986; Stansbury, 2000). Como consequência, foi introduzido um sistema de compósito ativado por luz visível, que absorvia luz no comprimento de onda em torno de 470nm. Este apresentava vantagens quando comparado com seu antecessor, como polimerização em maior profundidade, tempo de trabalho mais adequado, maior resistência à compressão, maior lisura superficial e fonte de luz mais segura (Ruyter & Øysæd, 1982).

Os compósitos atuais são fotoativados por luz visível, dentro da faixa azul do espectro, e utilizam geralmente uma di-cetona como fotoiniciador: a Canforoquinona (CQ) (Taira *et al.*, 1988; Krishnan & Yamuna, 1998; Neumann *et al.*, 2005). Esta substância possui coloração amarelada e por isso é incorporada em pequena concentração na matriz, com o objetivo de não comprometer a aparência estética final do material (Cook & Chong, 1985; Park *et al.*, 1999; Neumann *et al.*, 2005). Ao absorver luz visível entre 400-500nm, a CQ atinge um estado de excitação e se combina com um agente redutor contido na matriz orgânica, que gera os radicais livres responsáveis pelo início da reação de polimerização. Por essa razão, um agente redutor (um doador de elétrons) é adicionado às resinas compostas ativadas pela luz visível. Dos diferentes agentes redutores ou co-iniciadores, os mais reativos são as aminas terciárias, seguidas das aminas secundárias, enquanto as aminas primárias são quase não reativas (Cook, 1992; Allen, 1996; Rueggeberg, 1999; Stansbury, 2000; Neumann *et al.*, 2006).

Atualmente, alguns compósitos, especialmente nas cores mais claras e os utilizados para a restauração de dentes clareados, utilizam sistemas fotoiniciadores ou co-iniciadores alternativos como o PPD (Fenil Propanodiona), Lucirin TPO (Óxido mono-alkil fosfínico) e BAPO (Óxido bis-alkil fosfínico). Isso se deve ao fato de a canforoquinona ser de cor amarela, o que pode vir a comprometer as propriedades estéticas do compósito (Park *et al.*, 1999; Sun & Chae, 2000; Asmussen & Peutzfeldt, 2002; Emami & Soderholm, 2005; Neumann *et al.*, 2006; Ogunyinka *et al.*, 2006). No entanto, diferentemente da canforoquinona, estes fotoiniciadores são ativados por comprimentos de onda menores, localizados na região UV-Vis (Stansbury, 2000; Neumann *et al.*, 2005). Como o espectro de emissão de uma fonte de luz possui forte influência no desempenho de fotoativação, especialmente quando diferentes sistemas de fotoativação são comparados (Uhl *et al.*, 2003; Uhl *et al.*, 2004), os fotoiniciadores CQ e PPD são preferidos, pois possuem maior correlação com as fontes de luz usadas atualmente na Odontologia. Muitas das propriedades exibidas por um

compósito fotoativado são dependentes da correlação entre a distribuição do espectro emitido pela fonte de luz e a máxima absorção pelo fotoiniciador (Stahl *et al.*, 2000; Neumann *et al.*, 2005; Neumann *et al.*, 2006).

Os aparelhos mais tradicionais que emitem luz visível são compostos de lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio (também conhecidas como lâmpadas halógenas) (Alonso *et al.*, 2006). Estas lâmpadas consistem de um filamento de tungstênio conectado a eletrodos, o qual, permitindo o fluxo da eletricidade, gera luz e calor (Rueggeberg, 1999; Bennett & Watts, 2004). As lâmpadas de quartzo-tungstênio-halogênio emitem luz branca que, ao passar por filtros específicos, selecionam determinadas regiões do espectro eletromagnético. Desta forma, apenas a região azul do espectro é selecionada para a fotoativação do compósito odontológico (Rueggeberg, 1999; Bennett & Watts, 2004), tendo em vista ser esta a região de absorção da canforoquinona.

Relativamente novos no mercado odontológico, os aparelhos de fotoativação que utilizam luz emitida por diodos (LEDs) foram introduzidos para a fotoativação de compósitos restauradores (Kurachi *et al.*, 2001; Uhl *et al.*, 2005; Schneider *et al.*, 2006). Os LEDs são constituídos de materiais semicondutores que determinam o tipo de luz emitida (Leonard *et al.*, 2002; Bennett & Watts, 2004). Cada material semicondutor apresenta uma faixa de energia que determina o espectro de emissão da luz, caracterizando a cor da luz emitida. Os LEDs emitem luz azul para a fotoativação de compósitos odontológicos. A utilização dos LEDs se justifica pelo fato destes possuírem longo tempo de vida útil (acima de 10.000 horas), pouca degradação com o passar do tempo e não necessitarem de filtros especiais devido ao estreito espectro de comprimento de onda emitido, que na maioria das vezes coincide com o pico de absorção da canforoquinona ~ 470nm (Leonard *et al.*, 2002; Uhl *et al.*, 2002; Schneider *et al.*, 2006).

Novos no mercado, alguns sistemas de LEDs emitem radiação na região abaixo de 410nm para ativar os iniciadores, ou co-iniciadores, que absorvem luz nesta região (Price *et al.*, 2005). Dessa forma, podem ser boas

alternativas para a ativação de fotoiniciadores que absorvem luz em comprimentos de onda na região UV-Vis (Ultra Violeta-Visível).

Devido ao uso do PPD em resinas atuais com o propósito de uma matriz resinosa mais clara e até para o aumento da reatividade do sistema de iniciação através de um efeito sinérgico entre os fotoiniciadores CQ e PPD devido suas diferenças tanto do espectro de absorção de luz, quanto pelo mecanismo através do qual as moléculas excitadas reagem (Park *et al.*, 1999; Sun & Chae, 2000), a análise do grau de conversão de compósitos odontológicos com diferentes sistemas de iniciação é de extrema importância, pois ela pode determinar as propriedades físicas e mecânicas do material. Uma inadequada polimerização resulta em propriedades físico-mecânicas inferiores, tais como, baixa resistência ao desgaste, baixa estabilidade de cor, reações adversas do tecido pulpar, aumento da taxa de sorção em água, solubilidade, e conseqüentemente, cárie secundária e falha prematura da restauração (Rueggeberg *et al.*, 1997; Soh & Yap, 2004).

Assim, o estudo teve por objetivo analisar os espectros de emissão dos aparelhos fotoativadores e absorção das moléculas fotoiniciadoras, e sua relação com o grau de conversão de compósitos experimentais contendo diferentes sistemas de iniciação (CQ ou PPD).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Bowen, em 1962, patenteou um material para ser usado em restaurações estéticas de dentes anteriores com melhores propriedades em relação aos usados na época. Os dois materiais disponíveis à classe odontológica para a confecção de restaurações estéticas em dentes anteriores, na época, eram os cimentos de silicato e resinas baseadas em metil metacrilato. O cimento de silicato, além de uma pobre resistência mecânica, também é solúvel em muitos fluidos presentes no ambiente bucal. O metil metacrilato, por outro lado, possui uma relativa alta contração de polimerização, alto coeficiente de expansão térmica, baixa rigidez e baixa resistência à compressão. Dessa forma, o objetivo imediato do autor foi o de inventar um material que fosse menos solúvel que o cimento de silicato e dimensionalmente mais estável que as resinas a base de metil metacrilato. O material dental da investigação consistiu de aproximadamente 70% em massa de partículas de carga (sílica fundida) que passaram ou não por tratamento com silano (agente chave – vinil silano). A matriz consistiu do produto da reação do bisfenol A com o glicidil metacrilato. Esse produto foi misturado ao monômero tetraetilenoglicol dimetacrilato e a ativação da matriz para o início da reação de polimerização ocorreu pela mistura de uma amina (dimetil-para-toluidina) contida na matriz, com o peróxido de benzoíla contido no pó de sílica fundida. A reação ocorreu em aproximadamente 3 minutos a temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos, o material composto por sílica não tratada apresentou valores de resistência à compressão de 11.000 pounds/pol². Quando a sílica foi tratada pela adição do agente chave (vinil silano), a resistência à compressão aumentou para 16.000 pounds/pol². Quando 5 partes de peróxido de benzoíla foram misturadas a 100 partes de resina com 74 a 83% de sílica tratada com vinil silano, a média de resistência à compressão foi de 22.000 p.s.i.. Os valores médios de solubilidade foram de 0,04% e a radiopacidade se apresentou entre a do esmalte e a da dentina.

Ruyter & Oysaedd, em 1982, estudaram a profundidade de cura de diferentes compósitos odontológicos fotoativados através de unidades de cura com emissão de luz ultravioleta ou visível. Os compósitos investigados no estudo foram quatro resinas ativadas pela luz ultravioleta (Nuva-fil P.A. – NF, Uvio-fil – UF, Estilux – EL, Estilux Microfill – ELM, Lee-fill – LF) que possuíam como fotoiniciador éter benzóico, e duas resinas ativadas pela luz visível (Dura-fil – DF, Fotofil – FF) que possuíam como fotoiniciador canforoquinona. Os aparelhos fotoativadores utilizados foram dois aparelhos com emissão de luz no comprimento de luz ultravioleta (Uviolite – UL e Duralux UV-20A – DL) e dois aparelhos com emissão no comprimento de luz visível (Fotofil activator light – FL e Translux – TL). Das sete resinas estudadas, com exceção de duas que são microparticuladas (DF e ELM), todas as outras correspondiam a resinas híbridas. De acordo com os resultados, os autores do estudo mostraram que as resinas polimerizadas pela luz visível alcançaram melhor profundidade de cura que as resinas ativadas pela luz ultravioleta. O estudo também mostrou que as resinas microparticuladas apresentaram baixa profundidade de cura comparada com todas as outras. Isso ocorreu devido ao espalhamento da luz causada pelas partículas de sílica aglomeradas com um diâmetro de aproximadamente 0,15 μm . De acordo com uma equação mostrada no estudo, o espalhamento de luz máximo ocorre em um compósito com partículas de diâmetro de aproximadamente metade do comprimento de onda de luz necessária para a ativação do compósito. Dessa forma, foi demonstrado que a conversão em diferentes profundidades e a máxima profundidade de cura de compósitos odontológicos é dependente da composição do compósito, da fonte de luz e do tempo de exposição. Com respeito ao sistema ativador, foi encontrado que materiais ativados com luz visível possuem maior profundidade de cura que os ativados com luz ultravioleta.

Blankenau *et al.*, em 1983, avaliaram a intensidade e o comprimento de onda gerado por sete fontes de luz. A avaliação da intensidade relativa de radiação (luz) emitida pelos aparelhos foi concentrada nos comprimentos de onda

entre 468 e 480nm. Todos os aparelhos testados apresentaram picos de emissão de luz nos comprimentos de onda entre 460 e 524nm. De acordo com os autores, a intensidade de luz em um determinado comprimento de onda é importante, pois os fotoiniciadores presentes nos compósitos requerem um mínimo de intensidade de luz (em um comprimento de onda específico) para a geração de radicais livres, e assim, iniciar a reação de polimerização. Caso a luz fornecida ao compósito seja fora do comprimento de onda específico para a ativação do fotoiniciador presente no compósito, ou com uma intensidade muito baixa, não ocorrerá a geração de radicais livres, e conseqüentemente, a reação de polimerização não ocorrerá.

Cook & Chong, em 1985, avaliaram a estabilidade de cor de compósitos dentais quando sujeitos ao envelhecimento térmico e fotoquímico. A variação da cor dos compósitos foi medida subjetivamente, através de análise feita visualmente, ou através de análise por espectrofotometria. Quando comparados os dois métodos de análise (visual e instrumental), a avaliação espectrofotométrica foi preferível a visível. Uma maior alteração da cor dos compósitos foi observada no estudo fotoquímico, o qual pode ser devido à fotodecomposição do excesso de fotoiniciador no compósito. O estudo térmico demonstrou um efeito mais aleatório. De acordo com os resultados obtidos na análise espectrofotométrica, parece que diferentes mecanismos químicos existem para os dois métodos de envelhecimento (térmico e fotoquímico) levando a diferenças na coloração do compósito, sendo que o envelhecimento fotoquímico leva a uma maior alteração de coloração.

Cook, em 1986, avaliou a eficiência de fotoativação de algumas fontes de luz para a polimerização de compósitos dentais e o potencial de causarem danos oculares. Medidas da distribuição do espectro de uma variedade de fontes de luz confirmaram que o pico de radiação na forma de luz emitida por estas fontes é na região de 470nm. Através de uma equação apresentada no estudo foi medida a eficiência de fotoativação, e conseqüentemente, de polimerização dos compósitos,

demonstrando que para compósitos contendo como iniciador a canforoquinona, os aparelhos que emitem luz com pico na região de 470nm, possuem melhor eficiência de fotoativação e com isso uma melhor profundidade de cura do compósito. Com relação ao potencial de dano ocular, nenhuma injúria ocular é causada a um paciente, quando a luz é exposta momentaneamente. O risco de dano ocular a um clínico é mais agudo. Devido ao fato de que a luz do aparelho não é vista diretamente pelo clínico, foi indicado que nenhum dano ocular é causado se menos que 7 fotoativações com 20s de duração cada, são feitas por um período de 3h. Mesmo assim, o clínico deveria fazer uso de óculos protetores, pois eles podem minimizar o risco de danos oculares.

Rueggeberg & Craig, em 1988, compararam a habilidade de testes como dureza Knoop, sorção de água, lixiviação e espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR) para avaliar o grau de conversão monomérica de compósitos dentais polimerizados pela luz. Para os testes foi utilizado o compósito dental P30 (3M) e o aparelho Dentacolor XS (Kulzer). Os resultados mostraram que quando comparado ao FTIR, dureza Knoop foi o teste mais confiável para a avaliação do grau de conversão monomérica ($r=0,97$), seguido pelo teste de lixiviação ($r=0,95$), e que o teste de sorção de água demonstrou não ser confiável ($r=0,03$). O estudo também demonstrou que dureza Knoop possui um alto potencial em avaliar o grau de conversão monomérica em amostras com até 2 mm de espessura.

Taira *et al.*, em 1988, checaram se todos os compósitos testados no estudo contêm canforoquinona (CQ) como fotoiniciador, bem como sua concentração. Também investigaram o conteúdo de agente redutor nas resinas. Sete compósitos comerciais foram estudados com esse propósito. Cromatografia por gás líquido (CGL) foi usada para a determinação dos componentes em estudo. Espectroscopia de massa (GC-MS) foi usada para a confirmação qualitativa dos dados obtidos pelo CGL. Os resultados mostraram que todos os compósitos

examinados contêm CQ como fotoiniciador. A concentração de CQ na fase resinosa variou entre 0,17 e 1,03% em massa. O compósito resinoso híbrido tendeu a ter a maior concentração de CQ que o compósito microparticulado. Isso se deve ao fato que a maior concentração de CQ leva a um maior amarelamento da restauração. Devido ao alto conteúdo de carga, o compósito híbrido pode reduzir o amarelamento mais efetivamente que o compósito microparticulado. Com relação ao agente redutor, duas das sete marcas comerciais contêm dimetilaminametilmecrilato (DMAEMA) e uma dimetil-p-toluidina (DMPTI) com concentrações de 1,39; 0,86; 0,09% em massa, respectivamente. As outras quatro resinas não contêm nem DMAEMA e nem DMPTI, mas diferentes agentes redutores.

Peutzfeldt & Asmussen, em 1992, investigaram uma maneira para aumentar a densidade de ligações cruzadas de compósitos dentais, e assim, aumentar a resistência ao desgaste desses compósitos. Cetonas bifuncionais foram adicionadas a uma mistura de monômeros ativados pela luz e carregadas com partículas de carga. A mistura de monômeros variou com respeito ao tipo e quantidade de monômero e cetona. Para a mensuração dos possíveis efeitos dos agentes de ligação cruzada adicionados, quatro propriedades mecânicas das resinas compostas experimentais foram determinadas. A adição da cetona bifuncional di-acetil resultou nos seguintes aumentos das propriedades mecânicas: resistência a tração diametral, 11%; resistência flexural, 29%; módulo de elasticidade, 19%; e módulo de resiliência, 50%.

Cook, em 1992, estudou a cinética de polimerização de dimetacrilatos com o sistema de iniciação canforoquinona (CQ) /amina. De acordo com o mecanismo de iniciação proposto de transferência de elétrons e prótons da amina para a CQ no estado triplet, somente aminas com um próton para abstração levam as significantes taxas de polimerização. Entretanto, em contraste com outros estudos que demonstram a transformação da CQ do estado triplet para o exciplex,

somente uma pobre correlação foi encontrada entre a taxa de formação de radicais livres (medidos em termos da máxima taxa de polimerização) e potencial de ionização. Em geral, a eficiência das aminas na melhora da iniciação da reação de polimerização foi: amina terciária>secundária>primária. A cinética de consumo da CQ e a formação de radicais livres foram satisfatórias de acordo com o observado experimentalmente, onde a taxa de polimerização foi dependente da intensidade de radiação e da concentração de CQ e amina. Para baixas concentrações de amina, a taxa de polimerização mostrou uma dependência da concentração de CQ, mas em níveis intermediários, a taxa foi independente da concentração de CQ. A polimerização foi levemente retardada em altas concentrações de amina.

Yoshida & Greener, em 1994, avaliaram o efeito de várias concentrações de canforoquinona (CQ) e Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) sobre o grau de conversão (GC) de uma resina experimental sem carga. O GC foi obtido através de Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). A resina experimental consistiu de uma mistura de 50% em massa de trietilenoglicol dimetacrilato (TEGDMA) e 50% em massa de uretano dimetacrilato (UDMA). As concentrações de CQ usadas foram de: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 mol%, enquanto a concentração de DMAEMA foi de: 0; 0,125; 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 2; 2,5; 3; 4 e 5 mol%. Os valores de GC variando as concentrações de CQ e DMAEMA mostraram que quando a CQ está presente em baixas concentrações, o aumento da concentração de DMAEMA leva a um rápido aumento no GC da resina. Quando a concentração de CQ foi igual ou superior a 0,5 mol%, a resina chegou a um platô de GC de $76 \pm 1\%$. Em concentrações acima de 2 mol%, os valores de GC foram independentes da concentração de DMAEMA. Para uma consideração estética, a concentração de CQ deveria ser a menor possível por causa do amarelamento da resina com altas concentrações de CQ, o que pode afetar a adaptação da cor da resina ao dente natural. Limites na quantidade de amina podem também ser diminuídos por causa da tendência a descoloração interna das

resinas. Dessa forma os resultados desse estudo podem servir para determinar uma concentração ótima do sistema fotoiniciador para produzir um GC máximo levando em conta as propriedades estéticas da resina.

Allen, em 1996, através de uma revisão de literatura demonstrou a importância do desenvolvimento da indústria da cura pela radiação, na qual muitos novos desenvolvimentos de moléculas fotoiniciadoras com melhores propriedades, tais como melhor reatividade, maior velocidade de reação e baixa migração para a superfície, foram desenvolvidos, a fim de minimizar a toxicidade do material como em um compósito dental ativado pela luz. As propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos fotoiniciadores são extremamente importantes para desencadear o processo reacional e, de preferência, devem preencher alguns requisitos fundamentais como: alta absorção de luz na região do espectro emitido; alta capacidade de gerar espécies ativas; ser solúvel no meio reacional; ter baixa degradação química antes e após a reação; ser inodoro e não provocar amarelamento; ser atóxico e de fácil manuseio. Geralmente, nas reações de polimerização por adição, as espécies ativas geradas a partir das substâncias fotoiniciadoras, são chamadas de radicais livres, que são caracterizados pela presença de um átomo contendo somente um elétron em um dado orbital. Na reação, o radical livre age sobre o monômero presente no meio reacional induzindo a formação, o crescimento e, eventualmente, a terminação das cadeias poliméricas. Os fotoiniciadores que geram radicais livres recebem uma classificação baseada no mecanismo pelo qual os radicais são formados: Tipo I – após a absorção de luz geram radicais por fragmentação da molécula (PPD – Fenil propanodiona); Tipo II – após a absorção de luz, a molécula, em seu estado excitado, interage com uma segunda substância, doadora de hidrogênio, para que os radicais possam ser gerados. Nesse caso, a substância que absorve luz é chamada de fotossensibilizador (CQ – Canforoquinona), e a doadora de hidrogênio é chamada de co-iniciadora (Amina terciária).

Venhoven *et al.*, em 1996, investigaram a influência de diversas concentrações de um fotoiniciador (canforoquinona – CQ) e um agente de redução (amina terciária), sobre a taxa de polimerização de uma resina experimental. Uma mistura com 50% de BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato) e 50% de TEGDMA (Trietileno glicol dimetacrilato) foi preparada e a concentração de CQ e amina variaram na proporção de 0,1; 0,25 ou 0,5%, obtendo-se nove possíveis combinações. No geral, a taxa de cura diminuiu com a diminuição da concentração de amina e de CQ, sem necessariamente diminuir o grau de conversão da resina. As diferenças encontradas na taxa de cura com a variação da concentração do sistema fotoiniciador mostraram que a redução da concentração de ambos fotoiniciador e agente redutor são um eficiente caminho para a diminuição da velocidade de polimerização, assim podendo melhorar a integridade da união dente-restauração.

Nomoto, em 1997, avaliou a influência de certos comprimentos de onda na polimerização de resinas compostas para definir qual o comprimento de onda mais adequado para a fotoativação de compósitos dentais contendo canforoquinona como fotoiniciador. A resina composta foi obtida pela mistura de 60% mol de BisGMA e 40% mol de TEGDMA. A concentração do sistema iniciador usado foi de 1 mol% de CQ e 1 mol% de DMAEMA. A essa mistura foi adicionado 50% em peso de partículas de quartzo silanizadas. A fotoativação desse compósito foi realizada por um aparelho com um filtro especial que emitia uma banda de luz extremamente estreita (10nm). A luz emitida pelo aparelho variou nos comprimentos de onda entre 410 e 550 nm (variação de 10 nm). Com uma leve exposição de luz (5s), o grau de conversão (GC) foi afetado pelo comprimento de onda emitido. O efeito do comprimento de onda entre 410-490 nm diminuiu com o aumento do tempo de exposição à luz. O mais eficiente comprimento de onda para a fotoativação foi em 470 nm e a mais adequada variação foi de 450-490 nm. Houve uma relação entre GC e energia, sendo que a polimerização da resina

composta foi dependente não somente do comprimento de onda da luz, mas também densidade de energia aplicada.

Rueggeberg *et al.*, em 1997, examinaram a influência do aumento da concentração de fotoiniciador em uma resina experimental sem carga sobre os níveis de conversão de monômeros, resistência flexural biaxial e propriedades térmicas, quando a resina foi somente fotoativada, ou quando além da fotoativação foi pós-curada através do calor. Uma resina com 50% em peso de BisGMA e 50% em peso de TEGDMA foi feita, variando apenas a concentração de fotoiniciador. O sistema de iniciação utilizado foi CQ/DMAEMA (canforoquinona/dimetilaminoetilmetacrilato) com uma concentração de 0,3/0,75% em massa. A variação ocorreu com o aumento da concentração do sistema de iniciação em 2 e 4 vezes esse valor. Os resultados indicaram que a concentração de fotoiniciador não teve um impacto significativo sobre a resistência flexural, porém o aumento de sua concentração aumentou significativamente a conversão. Quando a resina foi pós-curada pelo aquecimento, houve um aumento significativo em sua resistência flexural de aproximadamente 17%, assim como houve um aumento no grau de conversão da resina. Com relação à temperatura de transição vítrea (T_g), os resultados dos grupos não aquecidos revelaram que para todas as concentrações de iniciador os materiais obtidos tiveram valores de T_g significativamente diferentes, com o grupo onde a concentração de iniciador foi de 2X, tendo o mais alto valor de T_g , e o grupo normal o mais baixo. Um resultado similar foi notado para as amostras pós-curadas pelo calor, exceto que o valor de T_g mais alto foi obtido usando a concentração de 4X. O aumento da concentração de fotoiniciador sobre a normalmente formulada em resinas curadas pela luz resultou em um aumento da conversão e, portanto, podendo prover uma melhora da biocompatibilidade da restauração. O aumento da concentração de fotoiniciador também resultou em um aumento do valor de T_g , que pode prover uma restauração muito mais resistente a alteração dimensional como resultado da sua exposição a elevadas temperaturas na cavidade oral. Porém, o aumento da

concentração de fotoiniciador também pode resultar em um evidente amarelamento do material restaurador e uma maior suscetibilidade a descoloração no ambiente oral com o tempo, devido ao aumento da concentração de amina.

Asmussen & Peutzfeldt, em 1998, avaliaram a influência dos monômeros UDMA (Uretano dimetacrilato), BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato) e TEGDMA (Trietileno glicol dimetacrilato) sobre algumas propriedades mecânicas de um compósito experimental. Foram feitas 30 misturas de monômeros diferentes variando a concentração de UDMA, BisGMA e TEGDMA na mistura. Foram realizados testes de resistência à tração diametral, resistência flexural e módulo de elasticidade. Pode ser visto que o aumento da concentração de TEGDMA e UDMA aumentou a resistência à tração diametral do compósito; que a resistência flexural aumentou com o aumento da concentração de UDMA, mas diminuiu com o aumento do conteúdo de TEGDMA e que o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento do conteúdo de UDMA. Concluiu-se que a variação da quantidade relativa de UDMA, BisGMA e TEGDMA possui um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas de um compósito. Assim, combinações específicas desses componentes podem alterar a propriedade do material, e consequentemente, sua aplicação.

Krishnan & Yamuna, em 1998, avaliaram alterações na resistência à compressão, resistência à tração diametral e microdureza de compósitos fotoativados como um resultado da variação do tempo de exposição à luz, do tamanho da partícula de carga e concentração de canforoquinona (CQ). Compósitos contendo BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato), 70-75% em peso, TEGDMA (Trietileno glicol dimetacrilato), 20-25% em peso e partículas de carga de vidro radiopaco, 70-80% em peso, foram preparados. As variações na composição do compósito ocorreram com relação à concentração de CQ (0,1; 0,25; 0,5; 0,75% em peso) e com relação ao tamanho das partículas de carga (0,7; 1,0; 1,4µm). Para o teste de microdureza as amostras foram fotoativadas durante

10s, 30s ou 50s. O estudo mostrou que altos tempos de exposição melhoraram a dureza de todos os sistemas estudados, sendo que concentrações maiores de CQ também aumentaram os valores de microdureza, indicando maiores valores de cura. Altos valores de resistência à compressão foram obtidos nas concentrações de 0,25-0,5% em peso de CQ, indicando que a adição de CQ acima dessas concentrações não é necessária para a obtenção de ótimos valores de resistência. Dessa forma, o estudo concluiu que os aumentos da concentração de CQ e do tempo de exposição aumentaram a microdureza do compósito, enquanto que uma concentração próxima de 0,25-0,5% em peso de CQ, durante uma exposição de 30s produz compósitos com excelentes valores de resistência à compressão e tração. O material com partículas de carga com tamanho de 0,7-1,0µm obteve as melhores propriedades.

Rueggeberg, em 1999, verificou as diferenças entre as várias unidades de cura presentes no mercado. O autor relata a importância da intensidade de luz dos aparelhos frente à profundidade de cura, pois a quantidade de luz disponível para excitar o fotoiniciador diminui drasticamente da superfície do compósito para o seu interior como o resultado da absorção e espalhamento da luz. Assim, para a polimerização de incrementos de compósitos maiores que 2 mm existe a necessidade de altas intensidades de luz. Outro importante fato é o conhecimento do comprimento de onda necessário para excitar determinado fotoiniciador e o comprimento de onda emitido pela fonte de luz, pois para uma eficiente polimerização do compósito, este deverá possuir um fotoiniciador que absorva luz na região do comprimento de onda emitido pela fonte de luz. Dessa forma, o autor conclui que um importante item a ser incluído nos rótulos de compósitos restauradores é o comprimento de onda requerido pelo fotoiniciador e o de saída das fontes de luz.

Park *et al.*, em 1999, investigaram o efeito da combinação de dois tipos de fotoiniciadores na tentativa de se desenvolver um melhor sistema de

fotopolimerização. Uma mistura monomérica com BisGMA – Bisfenol glicidil dimetacrilato (30 mol%), UDMA – Uretano dimetacrilato (40 mol%) e TEGDMA – Trietilenoglicol dimetacrilato (30 mol%) foi usada para todas as resinas formuladas. Os fotoiniciadores usados foram a canforoquinona (CQ) e o Fenilpropanodiona (PPD) e fotoativados com um aparelho de lâmpada halógena. A concentração dos fotoiniciadores variou de 0 a 3,2% em peso com um limite total CQ + PPD de 3,4% em peso. O agente redutor usado foi o Cianoetilmetilanilina (CEMA) na concentração de 0,2% em peso. Os fatores investigados no estudo foram o tipo de fotoiniciador (CQ ou PPD) e a proporção de fotoiniciadores (PPD/CQ) sobre o grau de conversão com o uso de Espectroscopia Transformada de Fourier (FTIR). O espectro de absorção do PPD e CQ foi analisado através de um espectrofotômetro. Uma comparação da cor (grau de amarelamento) das amostras, com as diferentes concentrações de fotoiniciador, foi feita. O uso isolado do PPD como fotoiniciador, levou a resultados de grau de conversão similares aos obtidos quando somente a CQ foi usada. Porém, a utilização de uma combinação de PPD e CQ aumentou o grau de conversão da resina composta. O máximo grau de conversão ocorreu com a relação de PPD/CQ = 1/1 e 1/4. Uma concentração total de fotoiniciador de 1,8% em peso aumentou o grau de conversão da resina composta para o PPD, mas diminuiu para a CQ. O estudo mostrou que o fotoiniciador PPD pode diminuir o grau de amarelamento da resina composta, além de aumentar o grau de conversão quando combinado ao fotoiniciador canforoquinona. Dessa forma, uma boa combinação entre CQ/PPD pode aumentar as propriedades estética e mecânica das resinas compostas.

Sun & Chae, em 2000, compararam a eficiência de dois novos fotoiniciadores para uso em formulações de compósitos dentais à canforoquinona quando fotoativados com uma fonte de luz de lâmpada halógena. Os fotoiniciadores PPD (Fenil Propanodiona), BD (Butanodiona) e CQ (canforoquinona) foram usados na presença ou não de uma amina, DMAEMA (Dimetil amino etil metacrilato). Os picos de absorção dos fotoiniciadores

encontrados no estudo foram: CQ-468nm; BD-419nm; PPD-393nm. Dentre as análises feitas no estudo, o autor encontrou que a presença da amina no sistema iniciador é extremamente importante para a CQ devido sua muito lenta fotodecomposição, melhorando sua eficiência para iniciar o processo de polimerização, enquanto que, para os outros fotoiniciadores, a presença da amina diminui a eficiência, porém não significativamente. Assim, estes resultados indicaram que, na presença de amina, um mecanismo de transferência de elétrons é predominante para a CQ, enquanto um mecanismo de fotodecomposição direta é predominante para o PPD e BD. O estudo da eficiência de fotopolimerização mostrou que mesmo na presença de amina, o fotoiniciador mais eficiente foi o PPD seguido pela CQ e BD. Para as análises das propriedades mecânicas dos compósitos dentais, os compósitos que contém PPD e BD mostraram resultados de dureza Vickers mais altos que os com CQ, assim como nas análises de resistência a tração diametral e resistência flexural. Uma possível razão para as altas propriedades mecânicas dos compósitos com PPD ou BD, comparado com CQ, é que PPD ou BD podem agir como um agente de ligação cruzada.

3M Innovative Properties Company, em 2000, desenvolveu um novo compósito dental contendo BisEMA 6, UDMA, BisGMA e TEGDMA. O objetivo de tal desenvolvimento foi o de criar um material para o uso em restaurações dentais que exibisse excelentes propriedades, incluindo alta tenacidade, baixa contração de polimerização, viscosidade apropriada, longa estabilidade durante armazenamento e alta dureza e resistência. Dessa forma uma resina contendo aproximadamente 34,5% em peso de BisEMA, 25% em peso de BisGMA, 34,5% em peso de UDMA e 6% em peso de TEGDMA foi preparada. À resina foram adicionados 83% em peso de partículas de carga silanizadas (zircônia e sílica). As propriedades desse material foram avaliadas e comparadas com as propriedades de compósitos comerciais (Z100, Herculite, TPH, Charisma, Prodigy, Tetric e P50). Testes de resistência à tração diametral, resistência à compressão, contração de polimerização, contração Watts, dureza Barcol e tenacidade à fratura foram

realizadas. De acordo com os resultados dos testes, o novo compósito possui propriedades para o seu uso odontológico.

Stansbury *et al.*, em 2000, revisaram os processos de fotopolimerização, assim como o potencial e limitação deste processo; e como ele pode ajudar a odontologia na construção de restaurações dentais com propriedades mecânica e estética favoráveis. Partindo do fotoiniciador padrão canforoquinona, o autor mostra claramente a necessidade da utilização de um co-iniciador (amina terciária) para que a reação de polimerização se processe além do crescente uso de novos fotoiniciadores nas formulações de compósitos dentais, para melhorar a eficiência da fotopolimerização. De acordo com o autor, novos iniciadores podem aumentar o grau de conversão ou diminuir o tempo de exposição dos compósitos dentais a luz, com uma reduzida concentração de iniciador. Com a diminuição da concentração de iniciadores, principalmente a canforoquinona, pode ocorrer uma diminuição da inibição do processo de polimerização pelo oxigênio, bem como uma melhor estabilidade de cor de restaurações estéticas.

Stahl *et al.*, em 2000, investigaram a resistência flexural e o módulo flexural de três compósitos diferentes em três cores diferentes, os quais foram fotoativados tanto com uma fonte de luz halógena (QTH) como uma do tipo LED. Os compósitos usados no estudo foram: Spectrum TPH nas cores A2 e A4, Z100 nas cores A2 e A4 e Solitaire nas cores A2 e A3. Todos foram fotoativados durante 40s, com exceção do compósito Spectrum TPH/A2 que foi fotoativado durante 20s. As fontes de luz usadas foram a Spectrum LCU (QTH) e um LED experimental, que possuíam uma irradiância de 755 mW/cm² e 350 mW/cm², respectivamente. De acordo com os resultados do estudo, os fatores fonte de luz e material tiveram efeito significativo sobre os valores de resistência flexural, enquanto o fator cor não. Em geral, as médias de resistência flexural e módulo flexural dos compósitos fotoativados com QTH foram maiores que os fotoativados com LED. Porém, dentro de cada material (Spectrum TPH, Z100, Solitaire), não

existiu diferença entre os valores de resistência flexural e módulo flexural, independentemente da fonte de luz utilizada. Os autores demonstraram no estudo a importância da correlação entre o espectro de absorção da canforoquinona (fotoiniciador presente nos compósitos estudados) e o espectro de emissão das fontes de luz usadas para a ativação dos compósitos. O QTH mesmo possuindo uma irradiância 2,2 vezes maior que a fonte de luz LED, apresentou resultado similar ao LED. Isso ficou demonstrado através do potencial relativo de cura dos aparelhos estudados, onde QTH apresentou 0,74 e o LED 1,00.

Kurachi *et al.*, em 2001, avaliaram a dureza Vickers de um compósito fotoativado por cinco LEDs experimentais e a compararam com a dureza produzida quando o compósito foi fotoativado por uma fonte de luz convencional (halógena). Os LEDs experimentais testados consistiam de arranjos de LEDs contendo de 2 a 6 LEDs (L2, L3, L4, L5, L6) com um pico de emissão da luz em 470nm. A irradiância de cada LED era de 25 mW/cm²; 34 mW/cm²; 46 mW/cm²; 68 mW/cm²; 79 mW/cm² para L2, L3, L4, L5, L6, respectivamente. A irradiância da fonte de luz de lâmpada halógena era de 475 mW/cm² com um pico de emissão de luz em 460nm. As amostras de compósito foram preparadas com 0,35; 1,25 e 1,8 mm de espessura. A fotoativação foi realizada durante 40s quando a fonte de luz de lâmpada halógena foi usada e 20s, 40s, 60s, 120s e 180s quando a fonte LED foi usada. De acordo com os resultados, o L6 mostrou os maiores valores de dureza entre os LEDs, porém menores quando comparados com os valores do aparelho de lâmpada halógena. Devido à baixa irradiância do L6, longo tempo de exposição foi necessário para alcançar valores de dureza razoáveis. Dessa forma, os aparelhos do tipo LED mostraram-se promissores como uma fonte de luz alternativa a halógena, porém melhorias como o aumento da irradiância deveria ser desenvolvido.

Uhl *et al.*, em 2002, avaliaram a hipótese que os compósitos dentais fotoativados com os aparelhos fotopolimerizadores do tipo halógeno e LED (Diodo

emissor de luz) podem alcançar propriedades mecânicas similares. Foram utilizados dois aparelhos do tipo halógeno (Transluz CL, Spectrum 800) e dois aparelhos do tipo LED, sendo um dos aparelhos disponível comercialmente (LUXoMAX) e um protótipo (LED LCU). Quatro compósitos dentais (Z100, Spectrum TPH, Solitare2, Definite) foram usados, sendo que dois destes compósitos dentais (Z100, Spectrum TPH) contém canforoquinona como fotoiniciador, enquanto que os outros dois compósitos (Solitare2, Definite), além do fotoiniciador padrão, canforoquinona, também contém co-iniciadores (difenetanona - DMBZ e óxido mono-álquil fosfínico - Lucirin TPO, respectivamente), os quais possuem uma maior absorção de luz no comprimento ultravioleta. Os compósitos foram fotoativados por 20 ou 40 s. Após a polimerização dos espécimes, estes foram comparados através da dureza Knoop em diferentes profundidades (0,1; 1,0; 1,9; 3,1 mm) para a verificação do grau de conversão dos compósitos. O estudo mostrou que os compósitos polimerizados com o aparelho do tipo LED (LUXoMAX), apresentaram resultados de dureza nas profundidades de 0,1; 1,0; 1,9 e 3,1 mm estatisticamente significante menor para todos os compósitos e tempos de cura, quando comparado aos outros três aparelhos fotopolimerizadores. O aparelho LED LCU, com exceção ao compósito Definite, obteve resultados de dureza Knoop na profundidade de até 1,9 mm sem diferenças estatisticamente significantes aos obtidos com os aparelhos halógenos. Porém, na profundidade de 3,1 mm o aparelho LED LCU apresentou valores de dureza Knoop estatisticamente significante menor que as unidades halógenas. Dessa forma, os autores concluíram que o aparelho LUXoMAX não é apropriado para a construção de restaurações profundas e que quando o aparelho LED LCU foi utilizado para a polimerização dos compósitos com co-iniciadores, que possuem espectro de absorção de luz em comprimentos de onda menores que o espectro de emissão azul do aparelho LED LCU, os co-iniciadores não puderam ser excitados e, portanto não contribuíram para o processo de polimerização.

Asmussen & Peutzfeldt, em 2002, avaliaram a influência da composição na taxa de contração de polimerização de compósitos fotoativados. Ao compósito contendo uma mistura de BisGMA, TEGDMA e 74% em carga foram adicionados 0,2% em peso de CQ ou PPD e 0,3% em peso de DABE (Dimetil-p-ácido aminobenzóico etil ester). Os compósitos foram fotoativados com um aparelho de lâmpada de luz halógena (Elipar Highlight) durante 120s com uma irradiância de 750 mW/cm². Durante a fotoativação foram calculadas a taxa de polimerização e a porcentagem de contração volumétrica dos compósitos nos tempos de 3s, 10s e 120s. Os autores encontraram que o compósito contendo PPD possui uma taxa de polimerização menor que os contendo CQ, indicando uma polimerização mais lenta para este compósito. A contração volumétrica foi estatisticamente menor nos tempos de 3s e 10s para o compósito contendo PPD, mas não diferiu do contendo CQ após 120s de fotoativação. A razão para isto pode ser encontrada nas diferenças entre a absorção na região azul dos iniciadores. Assim, os achados que o PPD reduz a taxa de polimerização sem comprometer a contração em 120s pode levar a uma menor formação de fendas devido a maior liberação das forças de tensão durante a contração de polimerização.

Leonard *et al.*, em 2002, compararam a eficiência de polimerização de unidades de cura do tipo LED (Diodo emissor de luz) e halógena, através do teste de dureza Knoop. As unidades de cura pela luz utilizadas foram dois aparelhos do tipo LED (LumaCure, VersaLux), um aparelho halógeno (Optilux 401) e um aparelho que combina os dois tipos, LED e halógena (ZAP Dual Curing Light). Um compósito dental híbrido (Z100) e um microparticulado (Silux Plus) foram utilizados. Para o teste de dureza Knoop, amostras de 2 mm de altura e 8 mm de diâmetro foram preparadas. A dureza foi medida no topo e no fundo da amostra usando-se 100g de carga durante 10s. O valor da dureza no fundo da amostra foi dividido pelo valor do topo e multiplicado por 100 para a obtenção da profundidade de cura em porcentagem. Se o valor excedeu 80%, a amostra foi considerada adequadamente polimerizada. A densidade de potência e o espectro de emissão

de cada LED foram medidos e comparados com o halógeno nos intervalos de espectro entre 380-520nm e 450-500nm. O espectro emitido entre 450-500nm pelos aparelhos estudados foi: 95% para o VersaLux, 87% para o LumaCure, 84% para o ZAP apenas LED, 78% para o ZAP LED e halógena e 56% para o Optilux 401. Como resultado, as unidades de cura do tipo LED precisaram de 39s a 61s para polimerizar a resina composta híbrida em seus 2 mm de espessura e de 83s a 131s para polimerizar a resina composta microparticulada. A halógena precisou de 21s e 42s para polimerizar a resina composta híbrida e microparticulada, respectivamente. Os resultados indicaram que as unidades de cura do tipo LED usadas nesse estudo podem polimerizar eficientemente os compósitos híbridos em um tempo aceitável, mas não as microparticuladas.

Teshima *et al.*, em 2003, compararam a eficiência de fontes de luz LED (Diodo emissor de luz) e halógena através da quantidade de radicais livres gerados por joule. Um aparelho LED (LUX-O-MAX) e dois halógenos (Optilux 501 e XL3000) foram comparados. Uma mistura de fotoiniciador (CQ – canforoquinona) e co-iniciador (DMAEMA – dimetilaminoetilmetacrilato ou DMPT – dimetil-p-toluidina) em diferentes concentrações, foi preparada para o estudo. A leitura da quantidade de radicais livres gerados pela irradiação das amostras foi feita usando um espectroscópio de ressonância (ESR). Com relação aos diferentes co-iniciadores, a quantidade máxima de radicais gerados usando o sistema CQ/DMAEMA foi de 29-31% daquela quando usado o sistema CQ/DMPT, quando irradiados com qualquer fonte de luz sob estudo. A quantidade de radicais gerados por joule usando as unidades halógenas é menor que aquelas quando usado o LUX-O-MAX, usando qualquer tipo de co-iniciador. A quantidade de radicais gerados por joule usando o XL 3000 e o Optilux 501 foi de aproximadamente 69% e 59% (com as amostras contendo DMPT), e 65% e 59% (com as amostras contendo DMAEMA) daquelas quando usado o LUX-O-MAX, respectivamente. O tipo de fonte de luz (LED ou halógena) não afetou a

quantidade final de radicais gerados. Assim, o aparelho LUX-O-MAX demonstrou melhor eficiência de energia que as unidades halógenas.

Uhl *et al.*, em 2003, avaliaram a performance de unidades de cura halógena e LED (Diodo emissor de luz) para compósitos dentais com ou sem co-iniciadores, através da profundidade de cura e dureza Knoop. Foram utilizados um aparelho halógeno (Trilight) e dois aparelhos LED (o comercial Freelight e um protótipo denominado LED63). Quatro compósitos (Z100, Spectrum, Definite, Solitare2) foram selecionados, sendo que dois deles (Definite, Solitare2) contêm co-iniciadores em adição ao fotoiniciador padrão canforoquinona. Os tempos utilizados para a fotoativação foram de 5s, 10s, 20s e 40s. Para o teste de profundidade de cura as amostras foram confeccionadas a partir de um molde de aço inox com diâmetro de 4 mm e profundidade de 8 mm. A profundidade de cura foi medida através de um penetrômetro. Para o teste de dureza foi utilizado um molde com diâmetro de 4 mm e profundidade de 2 mm. A dureza Knoop foi medida 2 vezes no topo e no fundo da amostra com um indentador Knoop a uma carga de 300g e tempo de 15s. A análise estatística do estudo demonstrou que os fatores tempo de fotoativação, compósito e unidade de cura possuem uma influência estatisticamente significativa tanto sobre a profundidade de cura, como sobre a dureza Knoop. Para a profundidade de cura, os resultados demonstraram que o fator tempo obteve a maior influência, seguido pelo fator compósito e do fator unidade de cura. Para a dureza Knoop, o fator compósito obteve a maior influência, seguido do fator tempo e do fator unidade de cura. A profundidade de cura obtida com o Trilight foi maior estatisticamente significativa que a obtida com os aparelhos LED para todos os materiais e tempos de cura. A profundidade de cura alcançada com o LED63 foi maior estatisticamente significativa que a alcançada com o Freelight para todos os materiais e tempos de cura. Com relação à dureza Knoop, não existiu diferença estatisticamente significativa tanto na dureza da superfície como na profundidade de 2 mm de espessura, entre o Trilight e o LED63 para o compósito Z100 em todos os tempos de cura e para o compósito

Spectrum para os tempos de cura de 20s e 40s. Os compósitos que contêm co-iniciadores mostraram menores valores de dureza estatisticamente significantes tanto no topo como no fundo das amostras se os aparelhos LED foram usados ao invés do aparelho halógeno. Os testes de profundidade de cura e dureza Knoop mostraram que um tempo de cura suficiente e a seleção do compósito são importantes fatores para o desempenho de um compósito fotopolimerizado. Os testes mostraram também, que os aparelhos LED não podem curar os compósitos mais rapidamente que as unidades halógenas e que os aparelhos LED deveriam ser usados cuidadosamente para compósitos que contêm iniciadores que absorvem comprimentos de onda menores que os emitidos pelas unidades de cura LED.

Emami *et al.*, em 2003, avaliaram como diferentes métodos de fotoativação podem produzir compósitos com diferenças na contração volumétrica, grau de conversão (GC) e módulo de Young (E) e afetar a geração de calor e a força de contração do compósito. Os compósitos Z100 e Z250 foram fotoativados com as seguintes intensidades de luz: 200, 450 e 800 mW/cm² por 140, 60 e 35 s, respectivamente. Quando o compósito foi fotoativado com a intensidade de 200 mW/cm² o stress de contração diminuiu significativamente quando comparado com o de 800 mW/cm². O GC não foi afetado significativamente pelos diferentes métodos, enquanto que ocorreu uma diminuição da temperatura de polimerização com a diminuição da intensidade de luz. Os valores de E e contração volumétrica não foram afetados significativamente. Dessa forma, a fotoativação com baixa intensidade de luz diminui o stress de contração que pode diminuir o risco de fratura de cúspide, desunião da restauração ao dente, sensibilidade pós-operatória e risco de cárie recorrente sem a diminuição do GC.

Emami & Soderholm, em 2003, avaliaram o grau de conversão (GC) de dois compósitos odontológicos (Z100 e Z250) quando fotoativados por diferentes métodos. Os dois compósitos foram fotoativados com três diferentes métodos

(200, 450 e 800 mW/cm²) em intervalos de tempo diferentes (5, 10, 20, 40, 60, 140 s). As amostras testadas possuíam diferentes espessuras (2, 4 ou 6 mm) e o GC foi mensurado com FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier no topo e na base das amostras. A análise estatística revelou que a espessura do material seguido pelo tempo de fotoativação é a mais importante variável a serem consideradas, enquanto que o material e o nível de irradiância (mW/cm²) são menos importantes. Foi encontrado diferenças no GC dos dois compósitos, muito provavelmente, devido à diferença de composição entre eles. Considerando a densidade de energia constante nos diferentes métodos de fotoativação, foi encontrado GC similar entre os grupos em uma espessura de até 2 mm.

Soh & Yap, em 2004, investigaram a influência de diferentes métodos de cura sobre a densidade de ligação cruzada (DLC) de um compósito dental (Z100). Para o estudo foi utilizado um aparelho com lâmpada de luz halógena em quatro diferentes métodos de cura (controle – C, pulse delay – PD, soft-start – SS e pulse cure – PC). A densidade de energia para cada método foi mantida constante. A DLC foi medida diretamente pela mensuração da temperatura de transição vítrea (T_g), usando DSC (Calorimetria Diferencial por Varredura). Estocagem em etanol também foi utilizada para a mensuração da DLC de maneira indireta. A ordem de DLC para a análise em DSC foi a seguinte: C>PC>SS>PD. Pelo método indireto a ordem de DLC foi: PC>SS>C>PD. As amostras polimerizadas com o método PD foram significativamente mais susceptíveis ao amolecimento em etanol que as amostras polimerizadas pelo método PC. Os resultados do estudo sugerem que a polimerização com o método PD resulta em polímeros com uma menor DLC e mais susceptíveis ao amolecimento em etanol.

Bennett & Watts, em 2004, avaliaram o desempenho de dois aparelhos do tipo LED (Diodo emissor de luz), com relação aos seus espectros de emissão de luz e irradiância, além da profundidade de cura (PC) produzida em compósitos,

comparado com uma fonte de luz baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio (QTH). As fontes de luz usados no estudo foram Elipar-Freelight-1 (LED1), Ultralume 2 (LED2) e a fonte Optilux-500 (QTH). Para cada fonte de luz, o espectro de saída e a irradiância foram mensurados através de um espectrofotômetro USB2000. LED1 apresentou um pico de emissão de luz em 468,4 nm, LED2 em 458,2 nm e QTH em 495,2 nm. Os valores de irradiância para LED1, LED2 e QTH foram 259,2 mW/cm²; 308,1 mW/cm² e 334,2 mW/cm²; respectivamente para uma distância de 0 mm entre fonte de luz e espectrofotômetro. Para o teste de PC os compósitos Tetric Ceram (A3) - TC, Tetric Ceram HB - TCHB contendo um fotoiniciador adicional correspondendo a um pico de absorção de luz em ~435 nm (A3) e Tetric Ceram Bleach – TCB foram utilizados. Os resultados do estudo mostraram que houve diferença de PC entre as fontes de luz, sendo que a fonte QTH mostrou os maiores valores de PC, seguida pela fonte LED1 e LED2. De acordo com os resultados do estudo concluiu-se que apesar da diferença de PC produzida nos compósitos pelas fontes de luz, todas mostraram resultados que podem ser considerados como satisfatórios clinicamente. Para uma melhor eficiência das fontes de luz LED, o desenvolvimento de aparelhos com maiores valores de emissão de luz deveria ser desenvolvido.

Uhl *et al.*, em 2004, testaram a hipótese de que compósitos que mostraram dureza Knoop menor estatisticamente significativa quando polimerizados com uma unidade de cura LED (Diodo emissor de luz) ao invés de uma halógena logo após a polimerização, também mostrariam um efeito similar após 5 dias de estocagem em ar, dessa forma, não melhorando suas propriedades mecânicas através do processo de pós-cura. A dureza Knoop foi medida para quatro compósitos dentais (Z100, Spectrum, Definite, Solitaire2), sendo que os compósitos Definite e Solitaire2 possuem a adição de co-iniciadores que possuem espectro de absorção da luz em comprimentos de onda menores que o comprimento de onda azul, além do fotoiniciador padrão canforoquinona. As unidades de cura utilizadas foram um

aparelho LED (LED63) e um aparelho halógeno (Trilight). As medidas de dureza Knoop foram feitas no topo e no fundo das amostras, com espessura de 2 mm, imediatamente após o processo de polimerização e após 5 dias de estocagem em ambiente seco e escuro. Os autores encontraram que a dureza Knoop no topo das amostras do compósito Definite foi menor estatisticamente significativa, quando polimerizadas pelo aparelho LED ao invés do halógeno. Porém, não houve diferenças estatisticamente significantes nos valores de dureza Knoop para o fundo das amostras, quando estas foram polimerizadas tanto com o aparelho LED ou o halógeno. Isto pode ser explicado pelo fato que a influência de co-iniciadores em um compósito dental sobre a dureza Knoop é menos importante na profundidade de um compósito. A explicação para este efeito foi que a passagem da luz em compósitos dentais é maior para comprimentos de onda maiores do que para os comprimentos de onda menores. Assim uma alta porcentagem de comprimentos de onda menores é absorvida próximo da superfície do compósito não podendo excitar os co-iniciadores em grandes profundidades. O efeito de pós-cura não pode compensar a baixa dureza obtida pelos compósitos que contém co-iniciadores se polimerizados com um aparelho LED ao invés de um aparelho halógeno.

Uhl *et al.*, em 2004, testaram a hipótese que compósitos dentais não mostrariam uma diferença estatisticamente significativa de profundidade de cura ou dureza Knoop se uma unidade de cura LED (Diodo emissor de luz) de segunda geração fosse utilizada para a polimerização dos compósitos, comparada a uma unidade de cura halógena. Três compósitos dentais foram selecionados (Z100, Admira, Revolcin Flow) nas cores A2, A3 e A4, sendo que o compósito Revolcin Flow possui um co-iniciador em sua composição, além do fotoiniciador padrão canforoquinona. As unidades de cura utilizadas foram um LED de segunda geração, com uma irradiância de 901mW/cm² (LED) e um aparelho halógeno, com uma irradiância de 860mW/cm² (Polofil). As amostras foram polimerizadas por 40s. Para o teste de profundidade de cura foi utilizado um penetrômetro. Para

o teste de dureza Knoop, a carga utilizada foi de 200g por um tempo de 10s, e a dureza Knoop foi mensurada no topo e no fundo da amostra (espessura da amostra de 2 mm). As amostras fotoativadas com o aparelho LED, alcançaram uma profundidade de cura maior estatisticamente significativa que as fotoativadas com o aparelho halógeno para todos os compósitos. Para os compósitos Z100 e Admira não houve diferença estatisticamente significativa na dureza Knoop no topo e no fundo das amostras, quando estas foram fotoativadas tanto com o aparelho LED como com o halógeno. Entretanto, o compósito Revolcin Flow mostrou valores de dureza Knoop estatisticamente significante menor se fotoativado com o aparelho LED. O estudo mostrou que o teste de profundidade de cura não é adequado para medir o desempenho de aparelhos LED com compósitos que contêm co-iniciadores. O estudo também mostrou que os aparelhos LED de segunda geração podem alcançar propriedades mecânicas similares ou melhores se comparados com os aparelhos convencionais halógenos para a fotoativação de compósitos sem co-iniciadores.

Uhl *et al.*, em 2005, avaliaram a contração de polimerização de compósitos dentais polimerizados pela luz quando fotoativados por aparelhos LED (Diodo emissor de luz) ou halógeno e a existência de alguma alteração no espectro de luz e irradiância desses aparelhos após determinado tempo de uso constante. Os compósitos dentais utilizados foram Z100, Spectrum, Solitare2 e Definite, sendo que os dois últimos possuem além do fotoiniciador padrão canforoquinona, co-iniciadores (difeniletanona - DMBZ e óxido mono-álquil fosfínico - Lucirin TPO, respectivamente). As unidades de cura utilizadas foram dois aparelhos LED (Freelight I e LED63) e um aparelho halógeno (Trilight). Este estudo confirmou que o Trilight não diminuiu significativamente a potência após 360s de uso constante, entretanto, uma alteração no espectro de luz emitido indicou que os filtros e/ou o bulbo de luz degradaram. O LED63 provou que os aparelhos LED podem ter uma saída de luz mais constante que os aparelhos halógenos, sobre um longo período de tempo. Mas também demonstrou através do aparelho Freelight I, que a

potência de saída da luz para os aparelhos LED também deveriam ser checadas, assim como os aparelhos halógenos. Com relação à contração de polimerização, os compósitos que possuem somente canforoquinona como fotoiniciador, mostraram um comportamento similar de tensão de contração quando uma unidade de cura LED ou halógena foi usada para a polimerização. O compósito Definite mostrou uma taxa de contração menor quando o aparelho LED63 foi utilizado ao invés do aparelho Trilight.

Price *et al.*, em 2005, compararam três Diodos emissores de luz - LED (UltraLume 5, FreeLight 2, LEDemetron I) com um aparelho halógeno (Optilux 401), para determinar qual foi o melhor fotopolimerizador de cinco compósitos dentais (Heliomolar, Solitaire 2, Vit-I-escence, Z250, Herculite XRV). As amostras de compósito foram preparadas com 2 mm de espessura e foram irradiadas de acordo com as recomendações do fabricante. Para a comparação das fontes de luz, dureza Knoop do topo e fundo das amostras foi feita. De acordo com os resultados o UltraLume 5 produziu os maiores valores de dureza para a maioria dos compósitos. Porém, as amostras de Solitaire 2 mostraram maiores valores de dureza de fundo quando o aparelho halógeno foi usado ao invés dos outros três LEDs. Os autores do estudo postularam que isso provavelmente ocorreu por causa da inabilidade do estreito espectro de luz dos aparelhos LED em ativar o co-iniciador na amostra de Solitaire 2. Para as amostras de Vit-I-escence, que contêm co-iniciadores que são ativados por comprimentos de onda abaixo de 420nm, o UltraLume 5 foi melhor que os outros LEDs para sua polimerização. A explicação para isso, foi devido ao largo espectro de luz do UltraLume 5. Foi concluído que o UltraLume 5 foi capaz de polimerizar as cinco resinas igual ou melhor que as outras unidade de cura.

Emami *et al.*, em 2005, avaliaram como a luz para fotoativação de compósitos dentais pode ser atenuada pela influência de cargas diferentes, quantidade de carga diferente e carga silanizada ou não em uma mistura

experimental de monômeros. Uma mistura com 50% de BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato) e 50% de TEGDMA (Trietilenoglicol dimetacrilato) foi preparada. Três diferentes tipos de carga foram adicionadas em cada mistura, sendo em oito diferentes porcentagens de volume. Amostras foram feitas em espessuras de 1 a 5 mm. Fontes de luz halógena e laser foram usadas. Os resultados obtidos revelaram que das duas fontes de luz, uma maior quantidade de luz foi absorvida pelo compósito quando este foi fotoativado com o laser devido ao seu estreito comprimento de onda em comparação à fonte de luz halógena. Entre os diferentes tipos de carga, a partícula de carga com maior densidade e maior tamanho absorveu mais luz que a de menor densidade e tamanho. As comparações do estudo mostraram que diferenças na composição de compósitos dentais, podem alterar a absorção de luz, assim como as diferentes fontes de luz utilizada para a fotoativação.

Emami *et al.*, em 2005, avaliaram o comportamento visco-elástico de dois compósitos (Z100 e Z250) quando polimerizados por três diferentes métodos de fotoativação (250, 500 e 850 mW/cm²). A densidade energética foi mantida constante em 30J/cm². O comportamento visco-elástico dos compósitos foi realizado através de análise dinâmico termomecânica (DMTA). Existiram diferenças na temperatura de transição vítrea (Tg) entre os diferentes materiais, mas não entre os diferentes métodos. A Tg do compósito Z250 foi menor e mais pronunciada que a do Z100. A Tg menor e mais distinta do compósito Z250 sugere que Z250 polimeriza mais eficientemente e provoca menor stress ao dente que a Z100. O estudo sugere que mais importante que o método de fotoativação é a composição do material.

Emami & Soderholm, em 2005, avaliaram a hipótese que o grau de conversão de compósitos dentais pode ser modificado favoravelmente através do uso de diferentes combinações de iniciadores/co-iniciadores. Uma mistura de monômeros consistindo de BisGMA - Bisfenol glicidil dimetacrilato (50% em peso) e TEGDMA – Trietilenoglicol dimetacrilato (50% em peso) foi preparada. A essa

mistura, 0,02 mM de fotoiniciador, PPD (fenil-propanodiona) ou CQ (canforoquinona), por grama de BisGMA/TEGDMA foi adicionada. Os co-iniciadores utilizados foram o DABE (Ácido dimetilaminobenzóico), CEMA (Cianoetilmetilanilina) e DMAEMA (Dimetilaminoetilmetacrilato) em uma concentração de 0,04mM por grama de BisGMA/TEGDMA. Dessa forma, um total de seis combinações diferentes de iniciador/co-iniciador foi preparado. As amostras foram fotoativadas por um aparelho do tipo halógeno (Ellipar Trilight) ou um LED - Diodo emissor de luz (FreeLight) e analisadas através de um Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC), durante os tempos de 3, 10 e 40s de polimerização. De acordo com os resultados desse estudo, após 40s de polimerização, a fonte de luz foi a variável mais importante, seguido pelo co-iniciador. A escolha do iniciador (PPD ou CQ) não teve influência significativa sobre a conversão. A conversão inicial mais rápida foi obtida com o uso do aparelho halógeno em comparação ao LED. Após 40s de cura, o grau de conversão conseguido com o uso do aparelho halógeno foi maior que com o uso do LED. Inicialmente, a CQ foi mais eficiente que o PPD, mas após 40s, essa diferença foi insignificante. Com relação aos co-iniciadores, o maior grau de conversão foi obtido quando o DABE foi usado, seguido pelo CEMA e por último o DMAEMA. O uso da combinação PPD/DABE alcançou os maiores valores de conversão.

Neumann *et al.*, em 2005, determinaram o coeficiente de extinção molar (capacidade de absorção de fótons em determinados comprimentos de onda) de quatro fotoiniciadores e o perfil de densidade de energia das unidades de cura LED (Diodo emissor de luz) e halógena. Dessa forma foi calculada a eficiência de absorção de fótons (PAE) de cada par unidade de cura/fotoiniciador. Foi feita a análise espectrofotométrica de absorção dos fotoiniciadores óxido mono-alquil fosfínico (TPO), óxido bis-alquil fosfínico (BAPO), fenil-propanodiona (PPD) e canforoquinona (CQ) e a análise espectrofotométrica de emissão das fontes de luz halógena (Optilux 401) e dois LEDs, Ultrablue I (UBI) e Ultrablue IS (UBIS). Os

resultados do estudo demonstraram que todos os fotoiniciadores, com exceção da CQ, mostraram os valores mais altos de coeficiente de extinção molar nos comprimentos de onda próximos do limite entre luz ultravioleta-visível, mas o perfil de absorção de luz se estendeu significativamente dentro da região visível. Para concentrações similares de fotoiniciadores, o TPO e a CQ foram mais eficientemente fotoiniciados pela unidade halógena, enquanto o LED UBIS foi mais eficiente para o BAPO. O PPD foi fotoativado por ambas as fontes de luz, com melhores resultados quando a fonte de luz LED foi utilizada. Assim, o padrão de absorção dos fotoiniciadores certamente permite o uso de todos esses fotoiniciadores em formulações de resinas dentais, as quais podem conter ou não o sistema convencional CQ/Amina.

Turssi *et al.*, em 2005, investigaram a relação entre diferentes formas e tamanhos de partículas de carga com o grau de conversão de compósitos fotoativados. Partículas de carga esféricas e irregulares com tamanhos de 100, 250, 450, 500, 700, 1000 e 1500nm foram adicionadas em uma mesma proporção a uma mistura de BisGMA (Bisfenol glicidil dimetacrilato), UDMA (Uretano dimetacrilato) e TEGDMA (Trietilen glicol dimetacrilato). A análise do grau de conversão foi feita através de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier). O estudo encontrou menores valores de grau de conversão para os compósitos com partículas de carga com tamanhos próximos aos dos comprimentos de onda de saída da fonte de luz (Partículas com os tamanhos 500, 250 e 450nm). Isso pode ser explicado pelo efeito de espalhamento ocorrido pela a penetração da luz no compósito durante o processo de fotoativação.

Obici *et al.*, em 2005, avaliaram o grau de conversão (GC) e a dureza Knoop do compósito Z250 após o uso de diferentes métodos de fotoativação. De acordo com os resultados do estudo não houve diferença estatística de GC

independentemente do método de fotoativação empregado. Porém quando a dureza Knoop foi avaliada existiram diferenças entre os métodos de fotoativação. De acordo com os autores, a diferença dos valores de dureza Knoop encontrada no compósito Z250 com mesmo GC é devido ao fato de que o uso de diferentes métodos de fotoativação pode produzir diferenças na estrutura da cadeia polimérica formada com aumento ou diminuição da densidade de ligações cruzadas do polímero formado. Altos níveis de irradiância, com uma correta correlação entre os espectros de saída de luz e absorção do fotoiniciador podem levar a um aumento da densidade de ligações cruzadas, e dessa forma, a um aumento do valor de dureza Knoop do compósito.

Schneider *et al.*, em 2006, investigaram o grau de conversão de um compósito que foi fotoativado sob duas condições: 1- usando o tempo de fotoativação como indicado pelo fabricante e 2- mantendo o valor da densidade de energia entre as fontes de luz constante. O compósito dental usado foi o Filtek Z250. As fontes de luz usadas foi uma halógena (XL2500) e dois Diodos emissores de luz - LEDs (Ultrablue IS e Freelight). As fontes de luz foram usadas de acordo com as recomendações do fabricante (20s de fotoativação para todos os aparelhos) e de acordo com uma densidade energética padronizada em aproximadamente 13,5 J/cm² (fotoativação durante 20s com o XL2500, 30s com o Ultrablue IS e 50s com o Freelight). As amostras foram confeccionadas a partir de um molde com 3 mm de diâmetro e 2 mm de altura. O grau de conversão dos compósitos foi avaliado indiretamente através da dureza Knoop em três profundidades diferentes: topo (20-um de profundidade), média (1000-um de profundidade) e fundo (1980-um de profundidade). De acordo com os resultados do estudo, quando o compósito foi fotoativado de acordo com as recomendações do fabricante, não houve diferença estatisticamente significativa de dureza (grau de conversão) entre as amostras fotoativadas com o XL2500 e o Ultrablue IS, porém quando a amostra foi fotoativada com o aparelho Freelight as amostras demonstraram valores de dureza Knoop menores estatisticamente significante.

Quando o compósito foi fotoativado com a densidade de energia padronizada, não houve diferença estatisticamente significativa para nenhum valor de dureza Knoop quando a fotoativação das amostras foi realizada com qualquer tipo de fonte de luz. Dessa forma, compósitos fotoativados de acordo com as recomendações do fabricante (20s) com o aparelho Freelight, podem apresentar propriedades mecânicas inferiores, se comparado aos aparelhos XL2500 e Ultrablue IS.

Alonso *et al.*, em 2006, avaliaram a relação entre a resistência da união e a adaptação marginal e interna de restaurações em compósito fotoativadas por diferentes métodos usando aparelho de lâmpada halógena (XL2500). A resistência da união foi mensurada em máquina de ensaios mecânicos através do teste *push-out*, em cavidades tronco-cônicas feitas em 50 dentes bovinos. Para o teste de adaptação marginal e interna foram preparadas cavidades circulares em 50 dentes bovinos. Em ambos os testes, a restauração das cavidades foi feita com o compósito Esthet-X, sendo as amostras separadas em 5 grupos (n=10), de acordo com o método de fotoativação: G1-Luz contínua; G2-Luz contínua baixa intensidade; G3-*Soft-start*; G4-Luz Pulsátil e, G5-*Pulse Delay*. A dose de energia foi padronizada em 14J/cm². Para verificar a adaptação marginal, foi aplicado o corante Caries Detector nas margens e a porcentagem de fendas determinada através de imagens digitais. Após, as amostras foram seccionadas, coradas e a adaptação interna foi determinada do mesmo modo. No teste de resistência de união, G5 (7,2MPa) mostrou média estatisticamente superior a G1 (4,6MPa). G2, G3 e G4 obtiveram médias intermediárias. Pelo teste de adaptação marginal não houve diferença significativa entre os grupos. Na adaptação interna, o resultado foi inverso ao do teste de resistência de união, ou seja, G5(2,8%) teve menor média de fendas quando comparado a G1(10,1%). A modulação da energia luminosa pode acarretar em aumento nos valores de resistência de união e redução na formação de fendas internas. Observou-se relação inversa entre resistência de união e formação de fendas internas.

Obici *et al.*, em 2006, avaliaram o grau de conversão (GC) do compósito Z250 em diferentes profundidades, usando uma variedade de fontes de luz. A fotoativação do compósito foi feita com: arco de plasma (PAC), diodo emissor de luz (LED), e quatro diferentes métodos de exposição utilizando uma fonte de luz baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio (QTH). O GC foi mensurado a cada 1mm de profundidade da superfície até 5mm. Os resultados demonstraram que os valores de GC na superfície e em 1 e 2mm de profundidade não diferiram entre si independentemente da fonte de luz ou método de fotoativação utilizado. Porém, para profundidades maiores que 2mm, algumas diferenças de GC foram encontradas entre as fontes de luz.

Neumann *et al.*, em 2006, avaliaram qual a extensão da luz emitida pelas fontes de luz odontológicas que é absorvida pelos fotoiniciadores óxido monoalquil fosfínico (TPO), óxido bis-alquil fosfínico (BAPO), fenil-propanodiona (PPD) e canforoquinona (CQ). A eficiência das fontes de luz LED - Diodo emissor de luz (Ultrablue IS) e halógena (Optilux 401) foi testada comparando suas performances com os fotoiniciadores TPO, BAPO, PPD e CQ. A extensão da fotopolimerização por fóton absorvido foi determinada pelo rendimento quântico (quantidade de energia) de polimerização, que é o número de unidades de monômero incorporados à cadeia polimérica por fóton absorvido. De acordo com o estudo, o sistema mais eficiente para fotopolimerização são as resinas que contêm TPO irradiadas por um aparelho Optilux, devido ao alto rendimento do quantum do TPO e da sobreposição entre seu espectro de absorção com o de emissão do aparelho halógeno. O uso de fontes de luz azul, LED, deveria ser preferido quando se usam resinas contendo CQ, mesmo apesar do seu baixo rendimento do quantum de polimerização, ou PPD.

Ogunyinka *et al.*, em 2006, examinaram o efeito do tipo e concentração de fotoiniciadores e co-iniciadores sobre a taxa de transmissão da luz através da polimerização e grau de conversão (GC) de um compósito dental experimental.

Um compósito a base de BisGMA e TEGDMA (6:4) com 74% de partículas de vidro silanizadas foi preparado contendo vários fotoiniciadores – 0,2% em peso (canforoquinona; CQ, 1-fenil-1,2-propanodiona; PPD, benzil; BZ), tipos de co-iniciadores (cianoetilmetilanilina; CEMA, dimetil-p-amino ácido benzóico etil ester; DABE, dietanol-p-toluidina; DEPT) e concentrações de co-iniciadores (variando de 0,0 - 0,3%) foram fotoativados usando uma fonte de luz halógena e uma LED por 10s, 20s e 40s. A reação de polimerização foi monitorada em tempo real pela mensuração da transmissão de luz através do espécime curado e pelo GC usando FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier. As amostras contendo CQ e PPD, fotoativadas com a fonte de luz halógena não teve um efeito significativo no GC e transmissão de luz, embora um aumento significativo no GC foi observado para a CQ comparada com o PPD quando o LED foi usado. Os co-iniciadores DABE e CEMA foram mais efetivos que DEPT. Embora o GC não tenha sido limitado pela concentração de co-iniciador, a ausência de um co-iniciador resultou em marcantes diferenças na transmissão de luz e diminuição do GC durante 40s de irradiação com qualquer fonte de luz. O espectro de emissão de cada fonte de luz e as características de absorção de cada fotoiniciador é de extrema importância para a polimerização de compósitos dentais.

3. PROPOSIÇÃO

Devido ao fato de que a qualidade dos compósitos fotoativados está diretamente relacionada às características da matriz polimérica, este estudo tem como objetivo:

- Analisar o espectro de emissão da luz emitida pelos aparelhos de lâmpada halógena ou LED.
- Analisar o espectro de absorção da luz dos fotoiniciadores CQ e PPD.
- Determinar o grau de conversão, através de FTIR - Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier, de compósitos experimentais contendo diferentes sistemas fotoiniciadores, após a fotoativação com aparelhos de lâmpada halógena ou LED trabalhando na mesma densidade energética.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Preparo dos compósitos experimentais

Foram usados para o preparo da matriz orgânica dos compósitos experimentais os monômeros dimetacrilatos BisGMA (Aldrich) 25% em massa (Figura 4.1), UDMA (Aldrich) 34,5% em massa (Figura 4.2), BisEMA (Aldrich) 34,5% em massa (Figura 4.3) e TEGDMA (Aldrich) 6% em massa (Figura 4.4), seguindo a composição do compósito Z250-3M/ESPE (3M Innovative Properties Company 2000).

As partículas de carga silanizadas com γ -metacriloxipropil trimetoxissilano de BárioAlumínioSilicato - BaAlSi (Biodinâmica) 0,5 μ m (Figura 4.5) e sílica coloidal - SiO₂ (Biodinâmica) 0,04 μ m (Figura 4.6) foram utilizadas na proporção de 65% em massa, sendo que desta proporção 80% foram de partículas de BaAlSi e 20% de SiO₂.

As substâncias utilizadas nos sistemas de fotoiniciação da matriz orgânica foram a CQ (Aldrich) (Figura 4.7), a PPD (Aldrich) (Figura 4.8) e a amina DMAEMA (Aldrich), usada como agente redutor.

Assim, três compósitos foram sintetizados com diferentes sistemas de fotoiniciação:

I – CQ/Amina; II – PPD/Amina e III – CQ/PPD/Amina.

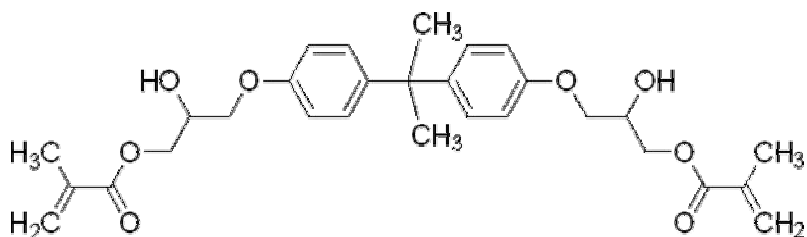
Os sistemas CQ/Amina e PPD/Amina foram utilizados no percentual, em massa, de 0,4/0,8%, respectivamente; o sistema CQ/PPD/Amina foi utilizado no percentual, em massa, de 0,2/0,2/0,8%, respectivamente.

Para a prevenção da polimerização espontânea dos dimetacrilatos foi adicionado 0,1% em massa, de BHT (Hidroxi butil tolueno) como inibidor.

A mistura foi realizada em capela com iluminação especial, sendo primeiramente misturados os monômeros de menor viscosidade, seguidos pelos de maior viscosidade. Em seguida, foi adicionado o agente inibidor (BHT) e os fotoiniciadores. Ao final, foi acrescentado à resina partículas de carga para a confecção do compósito.

Os compósitos foram acondicionados em seringas plásticas envoltas em fita isolante preta para proteger o material da luz do ambiente.

a)



b)



c)



Figura 4.1 – a) Fórmula molecular do Bisfenol glicidil dimetacrilato – BisGMA; b) Embalagem do produto; c) Aspecto visual do material, caracterizado por possuir altíssima viscosidade.

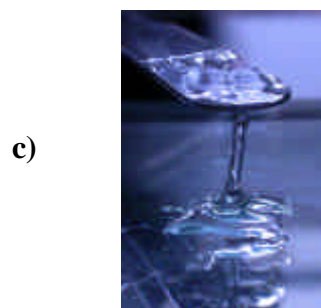
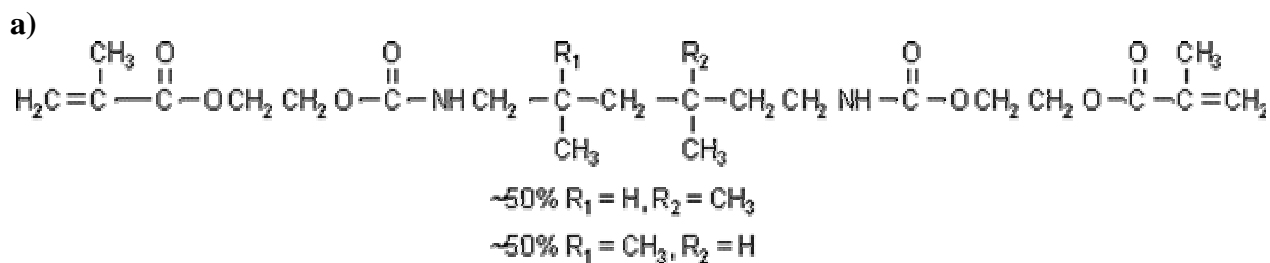


Figura 4.2 – a) Fórmula molecular do uretano dimetacrilato – UDMA; b) Embalagem do produto; c) Aspecto visual do material, com viscosidade menor quando comparada a do BisGMA.

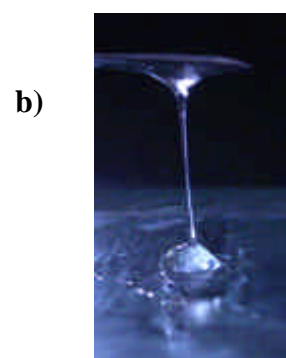
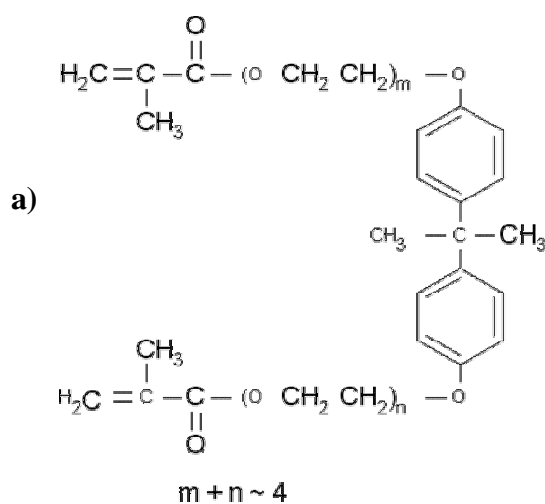
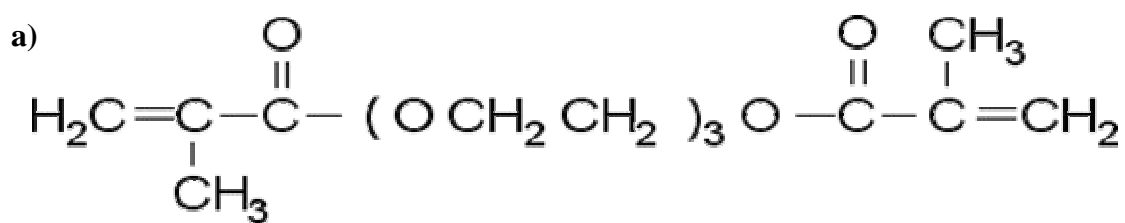


Figura 4.3 – a) Fórmula molecular do Bisfenol A dimetacrilato etoxilado – BisEMA; b) Aspecto visual do material, com viscosidade menor que a do BisGMA e UDMA.



b)



c)

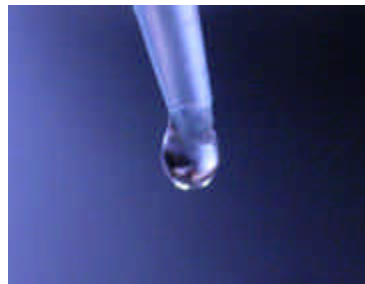


Figura 4.4 – a) Fórmula molecular do Trietileno glicol dimetacrilato – TEGDMA; b) Embalagem do produto; c) Aspecto visual do material, com a menor viscosidade entre os monômeros utilizados.

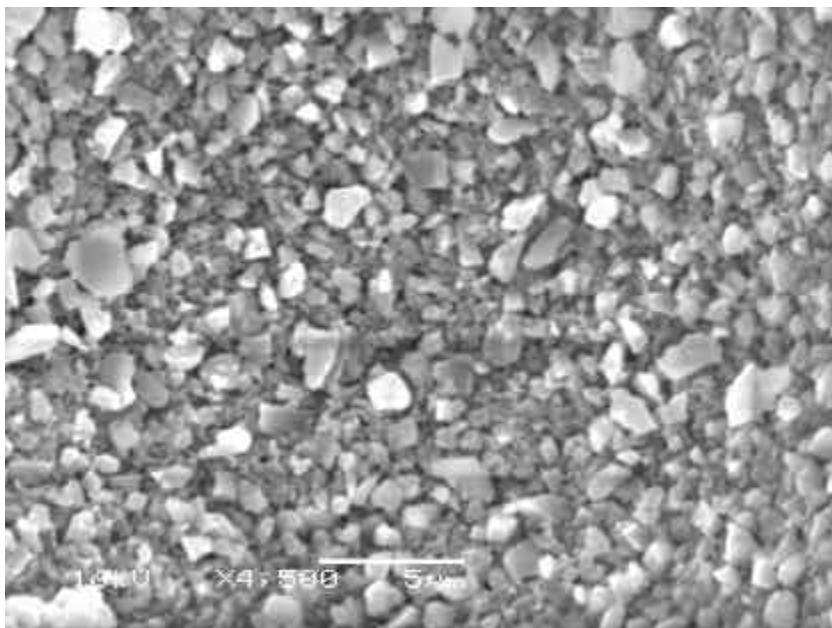


Figura 4.5 – Fotomicroscopia em MEV de partículas de carga de Bário Alumínio Silicato utilizadas no compósito experimental.

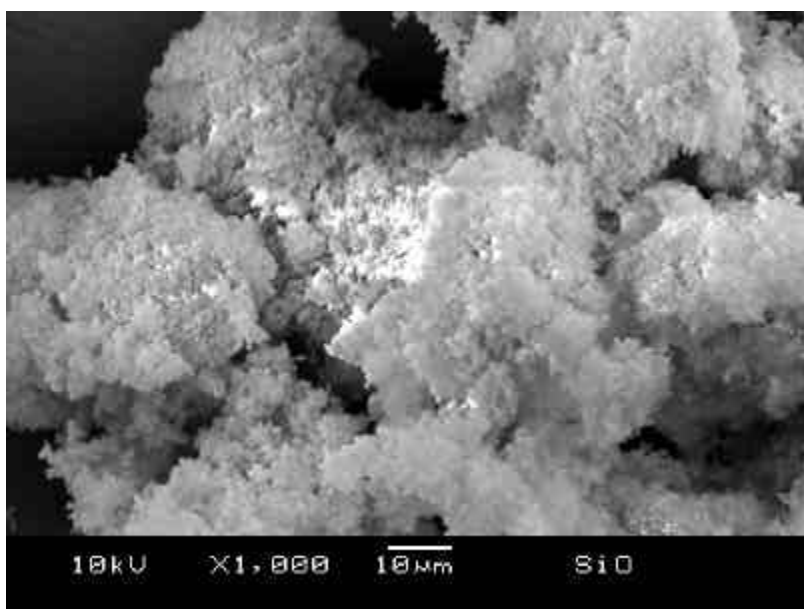
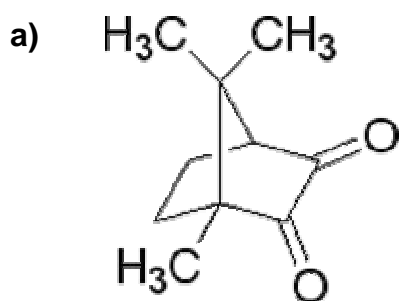


Figura 4.6 – Fotomicroscopia em MEV de partículas de carga de sílica coloidal utilizadas no compósito experimental.

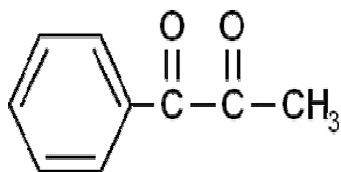


b)



Figura 4.7 – a) Fórmula molecular da Canforoquinona – CQ; b) Aspecto visual do material, demonstrando o amarelo vivo característico da CQ.

a)



b)



Figura 4.8 - a) Fórmula molecular do Fenil Propanodiona - PPD; b) Aspecto visual do material, demonstrando sua coloração amarelo pálido.

4.1.2. Fontes de luz

Os aparelhos fotoativadores utilizados neste estudo foram:

1. Fonte de luz convencional baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio (QTH) XL2500 (3M/ESPE, St Paul, MN 55144, EUA) com sonda óptica de 7 mm de diâmetro e lâmpada halógena de 75W/12V (Figura 4.9);
2. Fonte de luz emitida por diodos (LED) Ultrablue IS (D.M.C. Equipamentos LTD, São Carlos, 13562030, SP, Brasil) com sonda óptica de 7,5mm de diâmetro e um LED de alta potência (5W) (Luxeon LED, Lumileds Inc) (Figura 4.10);
3. Fonte de luz emitida por diodos (LED) UltraLume LED 5 (Ultradent Products Inc, South Jordan, Utah 84095, EUA) (Figura 4.11a) com a ponta de saída da luz com formato retangular (11mm X 7mm), onde se encontram cinco LEDs, sendo um maior e central que emite luz na região azul do espectro e quatro LEDs periféricos e menores que emitem luz na região UV-Vis do espectro (Figura 4.11b).

Todos os aparelhos fotoativadores foram ligados a uma corrente contínua estabilizada de 110V.

A caracterização das fontes de luz utilizadas no estudo foi realizada através da avaliação da irradiância (mW/cm^2) e determinação dos espectros emitidos pelas fontes de luz. Os diâmetros das pontas de saída da luz foram aferidos com um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão), para a determinação da área de cada ponta dos aparelhos. Com o objetivo de anular o efeito da variável “área da ponta do aparelho fotoativador”, a fonte de luz que apresentou o menor valor de área serviu como parâmetro. Neste caso, a fonte XL2500 apresentou o menor diâmetro (7,0 mm). Desta forma, para as demais fontes, tiras de papel (Contact) de cor preta, com uma perfuração de 7,0 mm de diâmetro no centro, foram coladas nas pontas das fontes de luz (Figura 4.11c).

A potência (mW) de todas as fontes de luz foi mensurada por um medidor de potência Ophir 10A-V2-SH (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) acoplado a um microprocessador NOVA (Ophir Optronics, Har – Hotzvim, P.O.B. 45021, Jerusalém 91450, Israel) (Figura 4.12a).

Com estes dados foi determinada a irradiância de cada fonte de luz através da fórmula:

$$\text{Fórmula 1 : } \quad \text{Irradiância (mW/cm}^2\text{)} = \text{Potência (mW)} / \text{Área (cm}^2\text{)}$$

Assim, a densidade de energia total foi igualada através de diferentes tempos de exposição para cada fonte de luz.

As distribuições dos espectros emitidos pelas fontes de luz foram obtidas com auxílio de um espectrômetro USB 2000 (Ocean Optics, Dunedin, FL, 34698, EUA), com um corretor cossenoidal, conectado a um computador (Figura 4.12b). Os valores de densidade de potência (mW/cm^2) e dos espectros emitidos foram transferidos para o “software” Origin 6.0 (OriginLab Corp. Northampton, MA 01060, EUA) para a obtenção, através de cálculos integrais de área, dos valores de irradiância de cada fonte de luz, nas seguintes regiões do espectro:

1. Região do espectro abaixo de 470 nm; (Início da região de absorção de luz pelo fotoiniciador PPD).
2. Região do espectro entre 450-490 nm. (Região de absorção de luz pelo fotoiniciador CQ).



Figura 4.9 – Fonte de luz convencional baseada em lâmpada de halogênio-quartzo-tungstênio (QTH) XL2500.



Figura 4.10 – Fonte de luz emitida por diodos (LED) Ultrablue IS.

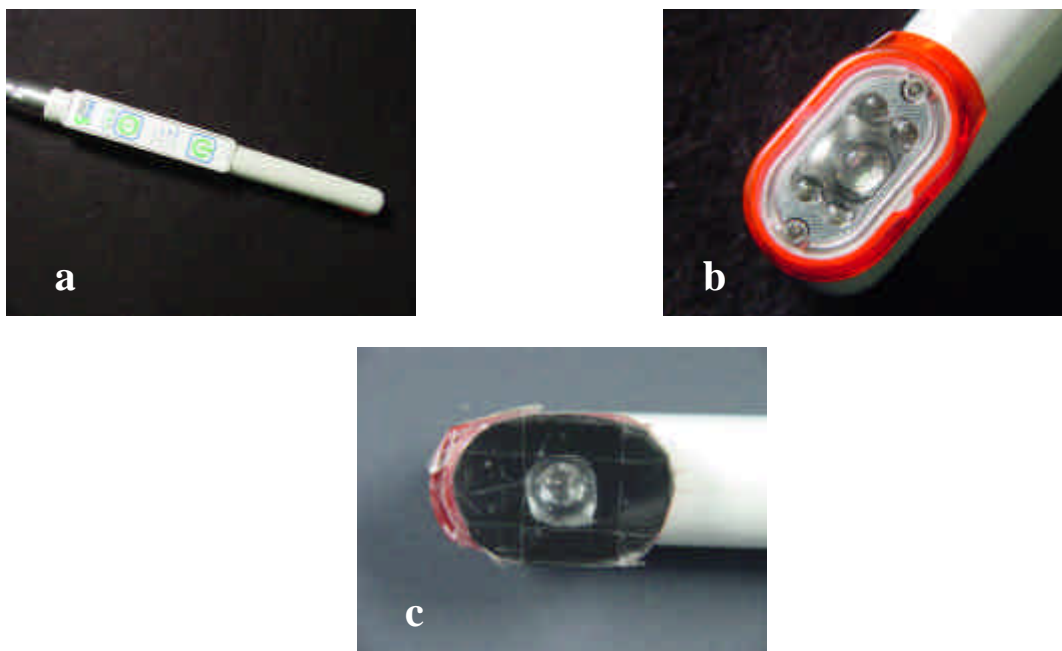


Figura 4.11 – a) Luz emitida por diodos (LED) UltraLume LED 5; b) Ponta de saída da luz do aparelho mostrando os 5 LEDs; c) Ponta de saída de luz do aparelho com papel “Contact” padronizando área de 7mm de diâmetro.

a)



b)



Figura 4.12 – a) Medidor de potência Ophir 10A-V2-SH acoplado a um microprocessador NOVA. b) Espectrômetro USB 2000 com um corretor cossenoidal.

4.1.3. Fotoiniciadores

As análises espectrofotométricas dos fotoiniciadores tiveram como objetivo principal a determinação do pico de absorção (Abs_{max}) e do perfil da curva de absorção das substâncias fotoiniciadoras em função do comprimento de onda (nm).

As medidas espectrofotométricas foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro de feixe duplo Varian Cary 5G (Varian Inc., Austrália) com lâmpada de Arco-Deutério (UV) e de tungstênio (Visível), conectado com um microcomputador compatível com IBM-PC (Figura 4.13A).

As medidas espectrofotométricas dos diferentes fotoiniciadores foram realizadas em UV-Vis, entre 200 e 800nm. A faixa do espectro entre 350-550nm foi especialmente analisada.

O solvente utilizado no preparo das amostras foi o Metacrilato de Metila – MMA.

Para a análise, foi preparada uma solução de MMA/CQ e outra de MMA/PPD. As concentrações dos fotoiniciadores foram de $8,86 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,59 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para CQ e PPD, respectivamente. Em seguida a solução foi colocada dentro de uma cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, própria para o teste (Figura 4.13B).

Os espectros de absorção das soluções foram obtidos após a passagem do feixe duplo UV/Vis. Foi feita a análise para a cubeta onde se encontrava a amostra em solução (MMA/CQ ou MMA/PPD) e simultaneamente, para a solução referência ou “branco” (somente MMA), onde se encontrava o solvente puro. Os feixes que atravessavam a amostra e o “branco” eram coletados por um detector (fotomultiplicadora) que transformava os sinais recebidos em valores de absorção para cada comprimento de onda. Os sinais eram enviados ao computador e apresentados sob a forma de gráfico.



Figura 4.13 – a) Espectrofotômetro Varian Cary 5G. b) Cubeta de quartzo para as amostras.

4.2 Método

4.2.1. Preparo das amostras

Uma matriz metálica, com 7mm de diâmetro e 1mm de espessura, foi confeccionada (Figura 4.14A). O compósito foi inserido em incremento único, coberto com uma tira matriz de poliéster e os procedimentos de fotoativação foram realizados com a ponta do aparelho fotoativador encostada no conjunto tira matriz / compósito sob as seguintes condições: 60s com o UltraBlue IS; 38s com o XL 2500; e 27s com o UltraLume LED 5 (Figura 4.14B). A matriz de poliéster foi usada para diminuir a inibição da reação pelo oxigênio na camada superficial. A escolha de diferentes tempos de ativação foi baseada na tentativa de estabelecer uma densidade de energia aproximada de $35,5 \text{ J/cm}^2$. Para cada fotoativação, uma nova matriz de poliéster foi utilizada, a fim de prevenir alguma alteração na irradiância. Todas as amostras foram confeccionadas em ambiente com temperatura controlada em 25°C , com variação de 1°C . Para cada grupo, foram confeccionadas 3 amostras ($n=3$).

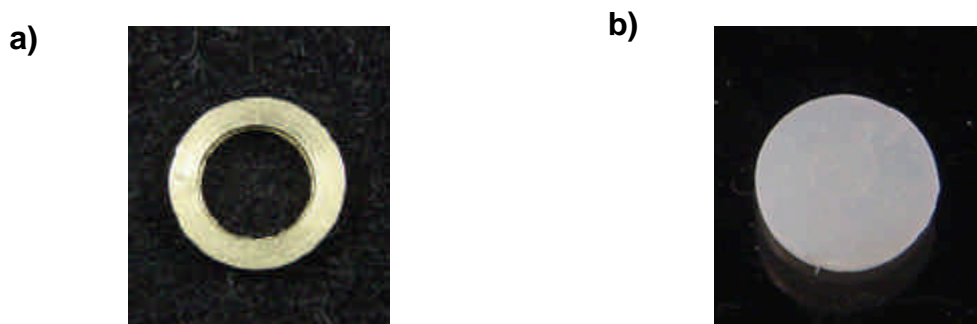


Figura 4.14 – a) Matriz metálica para a confecção da amostra. b) Amostra de compósito experimental após fotoativação.

4.2.2. Análise do grau de conversão

Para cada grupo, as três amostras foram submetidas à avaliação do grau de conversão monomérica por Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier (FTIR). Após 24 horas de armazenagem em ambiente com temperatura de 37°C, seco e protegido de luz, as amostras polimerizadas foram moídas em um triturador mecânico (Marconi, modelo MA590, Piracicaba-SP, Brasil) (Figura 4.15A). O compósito triturado foi mantido em um recipiente à prova de luz até o momento da análise em FTIR. Após, 10mg do pó de compósito foi misturado com 100mg de pó de KBr. Esta mistura foi inserida dentro de um pastilhador (Aldrich, Milwaukee, MI, USA) (Figura 4.15B) e então pressionada em uma prensa hidráulica (Caver Laboratory Press, modelo 3648, Wabash, St Morris, USA) com uma carga de 8 toneladas para a obtenção de uma pastilha (Figura 4.15C). Esta pastilha foi então colocada em um suporte para a sua inserção dentro do espectroscópio (Bomem, modelo MB-102, Quebec-Canadá) para a análise (Figura 4.16). O compósito não curado foi analisado em uma janela metálica de silício para servir de referência para as amostras polimerizadas.

As mensurações foram feitas em absorbância, com o espectrômetro FTIR (Bomem, modelo MB-102, Quebec-Canadá) operando sob as seguintes condições: comprimento de onda entre 300 – 4000 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Na análise do espectro foi considerado o intervalo de 1660 a 1590 cm^{-1} , para a observação dos sinais em 1608 e 1638 cm^{-1} , característico das ligações vinílicas aromáticas do bisfenol e alifáticas do grupamento funcional metacrilato, respectivamente. As alturas dos picos nestes sinais foi medida usando uma linha base tangenciando o espectro nos números de onda 1591 e 1652 cm^{-1} .

Com estes dados, o grau de conversão foi determinado através da seguinte fórmula:

Fórmula 2:

$$\text{Ligações duplas residuais (\%)} = \frac{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras polimerizadas)}}{\text{absorção } 1638 \text{ cm}^{-1} / \text{absorção } 1608 \text{ cm}^{-1} \text{ (amostras não-polimerizadas)}} \times 100$$

$$\text{Grau de conversão (\%)} = 100 - \text{Ligações duplas residuais (\%)}$$



Figura 4.15 – (A) Máquina de trituração. (B) Pastilhador. (C) Pastilha de pó de compósito e KBr.



Figura 4.16 – Espectroscópio de Infravermelho Transformado de Fourier (FTIR).

4.3. Análise estatística

Os fatores para a condução da análise estatística foram resina composta e fonte de luz, sendo que todas as resinas compostas possuíam a mesma mistura de monômeros, variando-se apenas o sistema de fotoiniciação (somente CQ, somente PPD e associação de CQ e PPD). As fontes de luz utilizadas foram duas do tipo LED e uma do tipo halógena.

Assim, foi conduzida a análise de variância com dois fatores (two-way ANOVA) e após, as médias de grau de conversão foram comparadas pelo teste de Tukey (5%).

5. RESULTADOS

5.1. Análise das fontes de luz

As curvas de potência (mW) em função do comprimento de onda (nm) (Figura 5.1) e da irradiância (mW/cm^2) em função do comprimento de onda (nm) (Figura 5.2), com o diâmetro das pontas das fontes de luz sem padronização, estão representadas nas figuras a seguir.

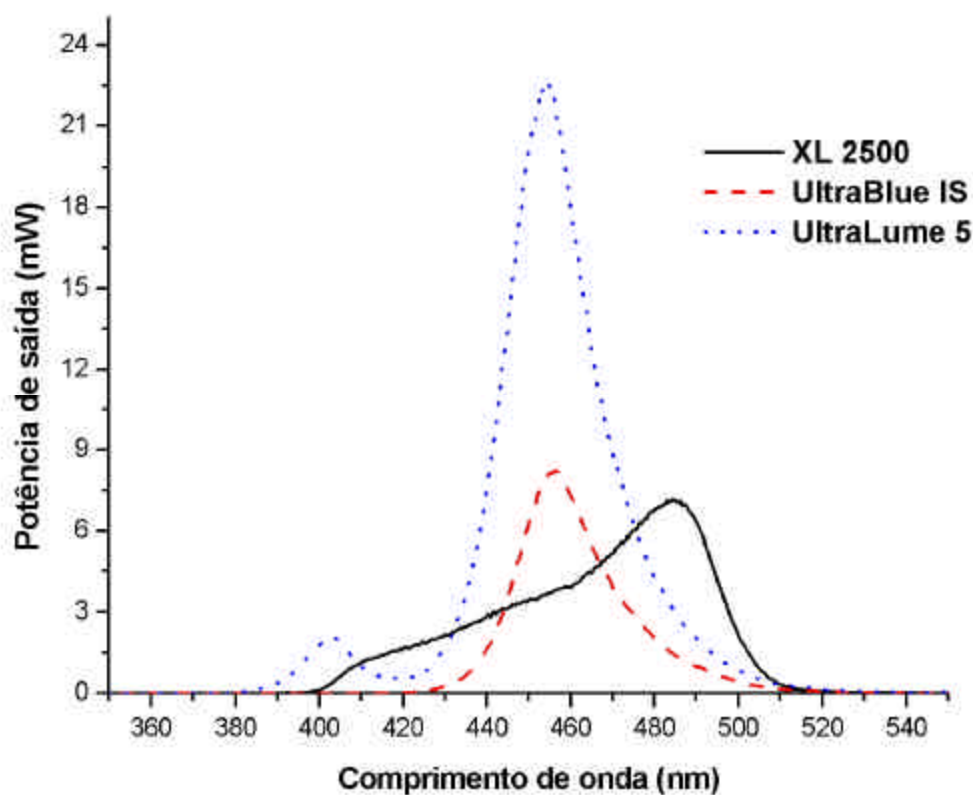


Figura 5.1 - Potência de saída das fontes de luz sem padronização do diâmetro da ponta

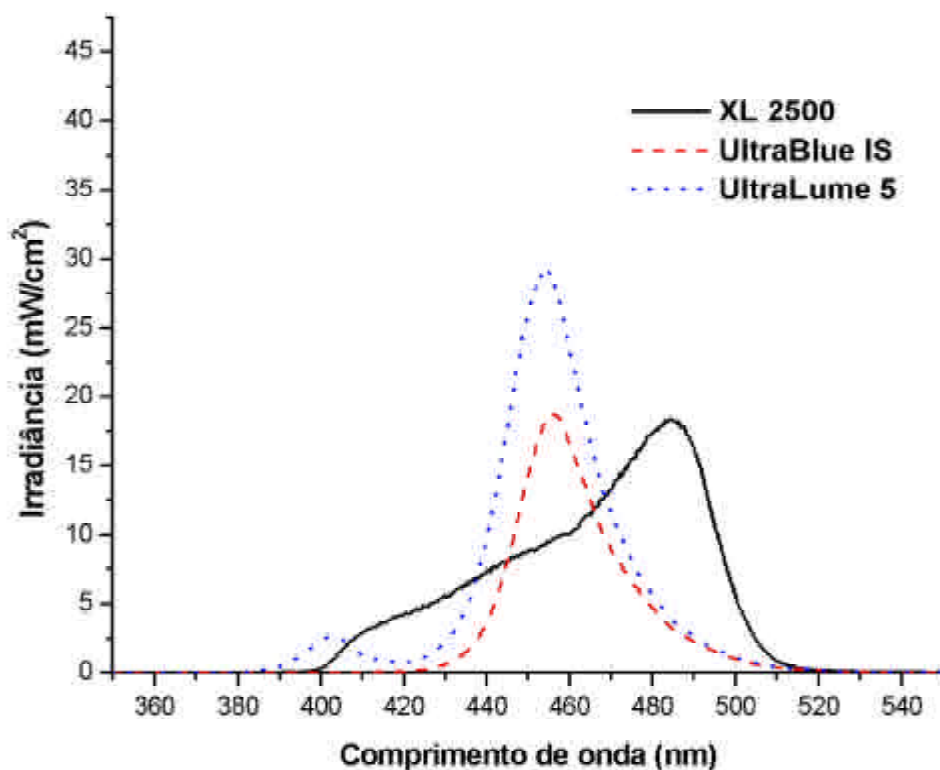


Figura 5.2 - Irradiância das fontes de luz sem padronização do diâmetro da ponta

As curvas de potência (mW) em função do comprimento de onda (nm) (Figura 5.3) e de irradiância (mW/cm²) em função do comprimento de onda (nm) (Figura 5.4), com as pontas das fontes de luz padronizada em 7 mm, estão representadas nas figuras a seguir.

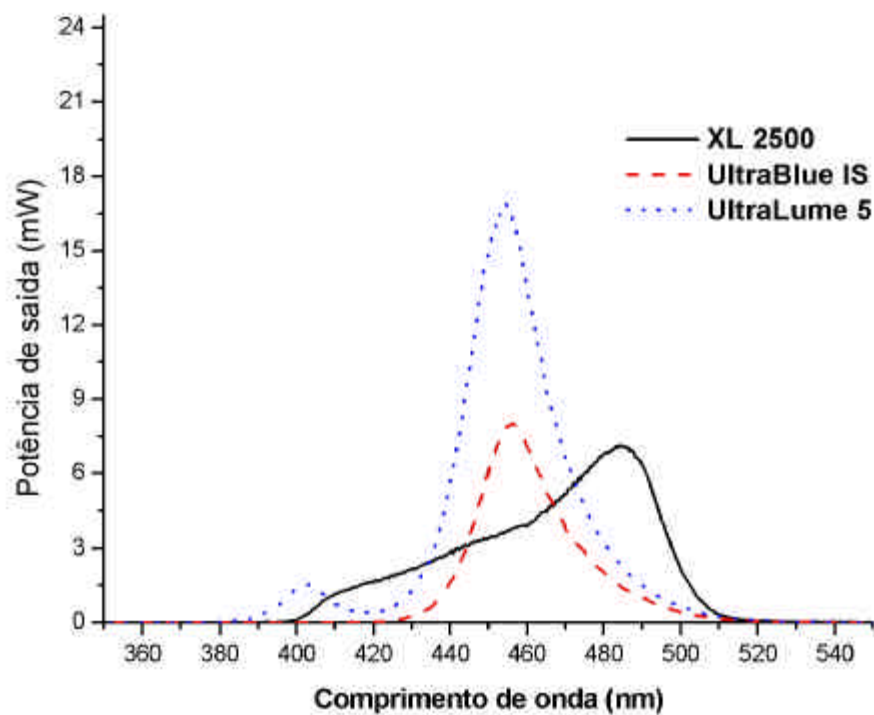


Figura 5.3 – Potência de saída das fontes de luz com o diâmetro da ponta padronizada em 7 mm

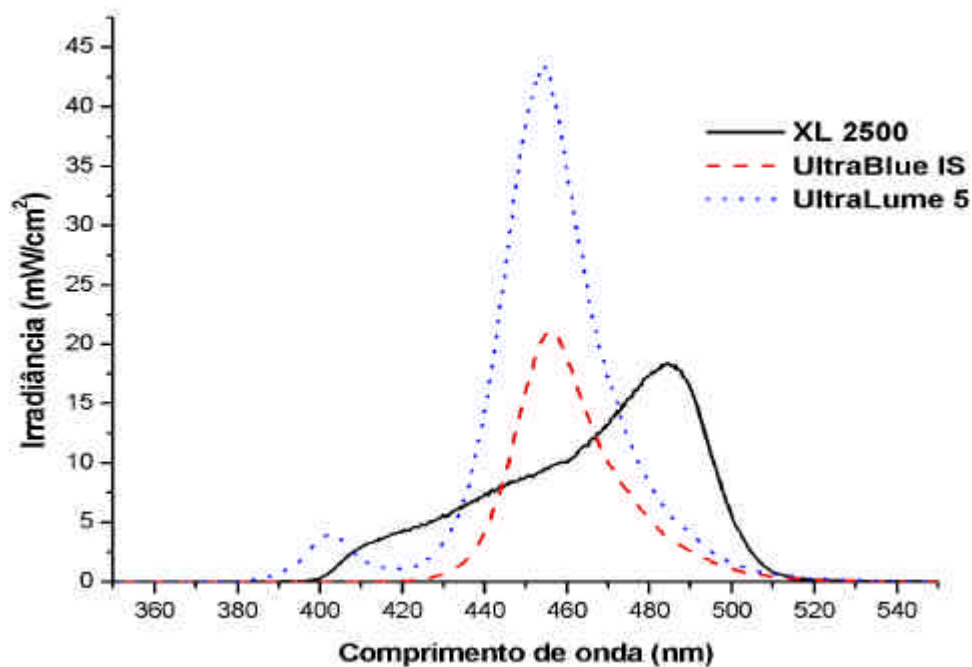


Figura 5.4 – Irradiância das fontes de luz com o diâmetro da ponta padronizada em 7 mm.

A curva obtida pelos aparelhos fotoativadores XL 2500, UltraBlue IS e UltraLume 5 mostrou os maiores valores tanto de potência como de irradiância em 484nm, 456nm e 454nm, respectivamente. O UltraLume 5 ainda demonstrou um segundo pico em 402nm (Figuras 5.1 e 5.2).

A potência total de saída (área interna de cada curva do gráfico) dos aparelhos fotoativadores XL 2500, UltraBlue IS e UltraLume 5 foi de 364 mW, 233mW e 685 mW (Figura 5.1), porém com o diâmetro da ponta das fontes de luz padronizada em 7 mm, passou a ser de 364 mW, 227 mW, 512 mW, respectivamente (Figura 5.3).

A irradiância (área interna de cada curva do gráfico) dos aparelhos fotoativadores XL 2500, UltraBlue IS e UltraLume 5 foi de 935 mW/cm², 530 mW/cm² e 890 mW/cm² (Figura 5.2), porém com o diâmetro da ponta das fontes de luz padronizada em 7 mm, passou a ser de 935 mW/cm², 597 mW/cm² e 1315 mW/cm², respectivamente (Figura 5.4).

A Tabela 5.1 mostra a irradiância emitida pelas fontes de luz e a densidade de energia aplicada nas regiões do espectro abaixo de 470 nm e entre 450-490 nm.

Tabela 5.1 - Irradiância emitida pelas fontes de luz (total e nas regiões <470 nm, 450-490 nm) e densidade de energia aplicada.

Fonte de luz	Irradiância (mW/cm ²)			Densidade de energia (J/cm ²)		
	Total	<470 nm	450-490 nm	Total	<470 nm	450-490 nm
XL 2500	935	472,2	547,9	35,5	17,9	20,8
UltraBlue IS	597	466,3	428,1	35,8	28,0	25,7
UltraLume 5	1315	1102,0	781,1	35,5	29,8	21,1

O Gráfico 5.1 ilustra as diferenças de densidade de energia existentes entre as três fontes de luz nas regiões determinadas (abaixo de 470 nm – início da região de absorção de luz pelo fotoiniciador PPD e entre 450-490 nm – região de melhor absorção de luz pelo fotoiniciador CQ).

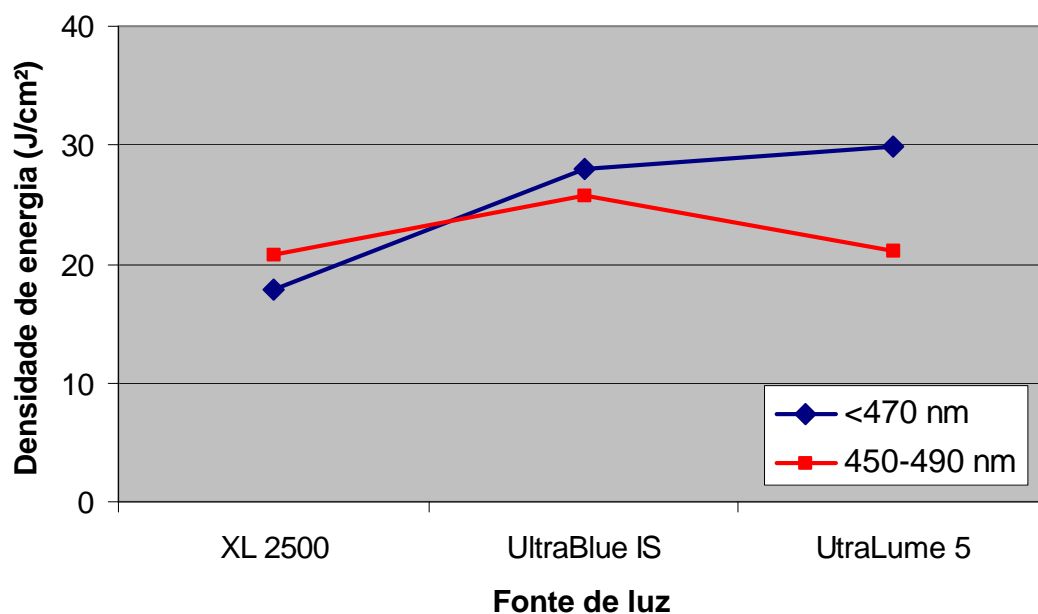


Gráfico 5.1 – Densidade de energia das fontes de luz em função do espectro de luz

5.2. Análise dos fotoiniciadores

A figura a seguir mostra as curvas de absorção dos fotoiniciadores Canforoquinona (CQ) e Fenil Propanodiona (PPD) em MMA.

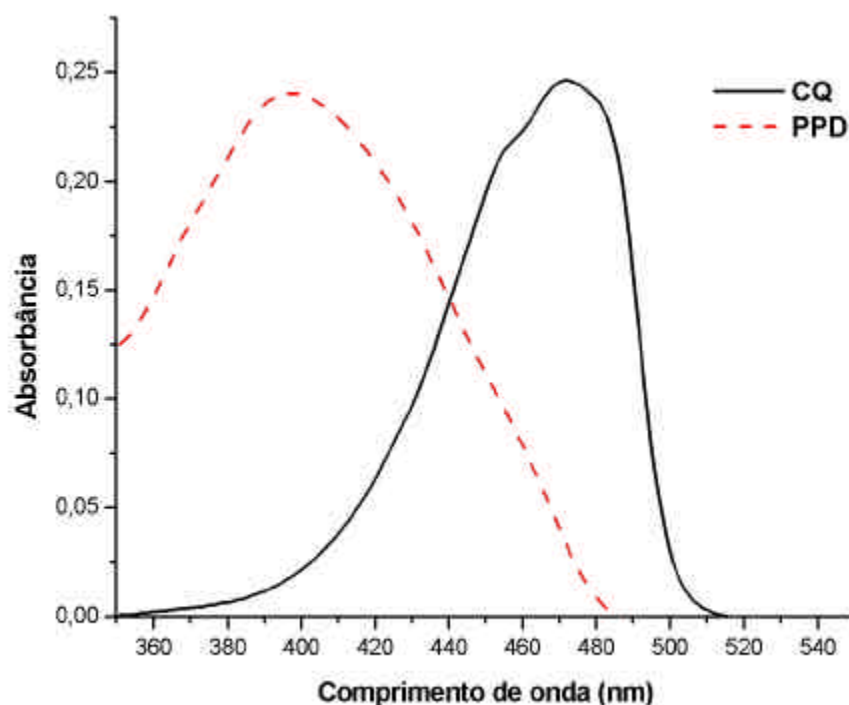


Figura 5.5 – Curvas de absorção dos fotoiniciadores Canforoquinona – CQ e Fenil Propanodiona – PPD.

O aspecto da curva da CQ mostra a ampla faixa do espectro visível (região da luz azul) absorvida por esta substância. A CQ apresentou menor absorbância na faixa visível próxima ao UV, tendo o valor máximo de absorção (Abs_{max}) ocorrido em 470 nm (Figura 5.5). A curva de absorção do PPD mostrou-se na região UV-Vis do espectro, tendo início na região UV e o término na região visível, próxima de 485 nm. O PPD apresentou o pico de absorção (Abs_{max}) na região UV-Vis do espectro em 398 nm (Figura 5.5).

5.3. Análise do grau de conversão

Os espectros FTIR são apresentados a seguir, baseados nos valores médios de cada compósito através do cálculo de grau de conversão pela Fórmula 2.

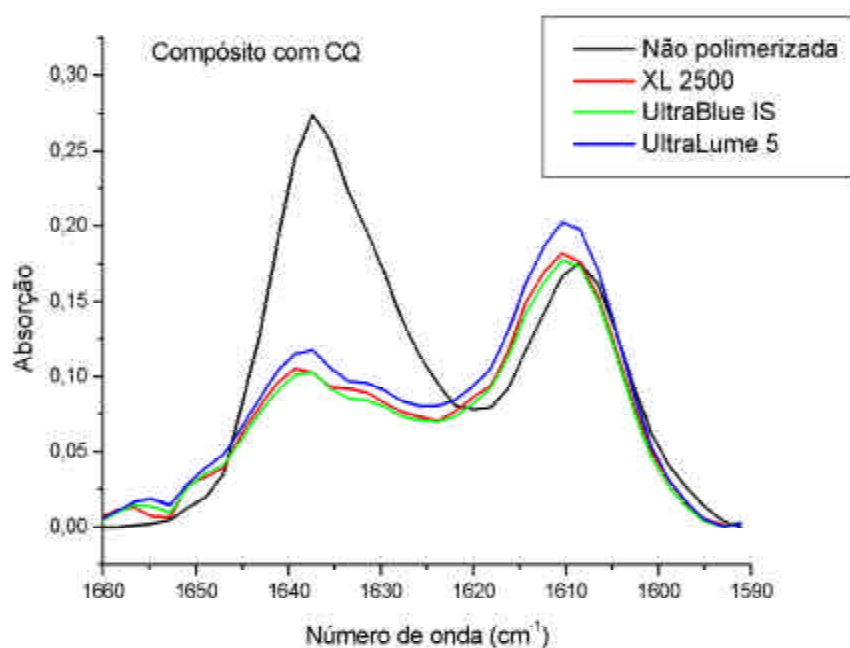


Figura 5.6 – Efeito das fontes de luz no GC do compósito com CQ

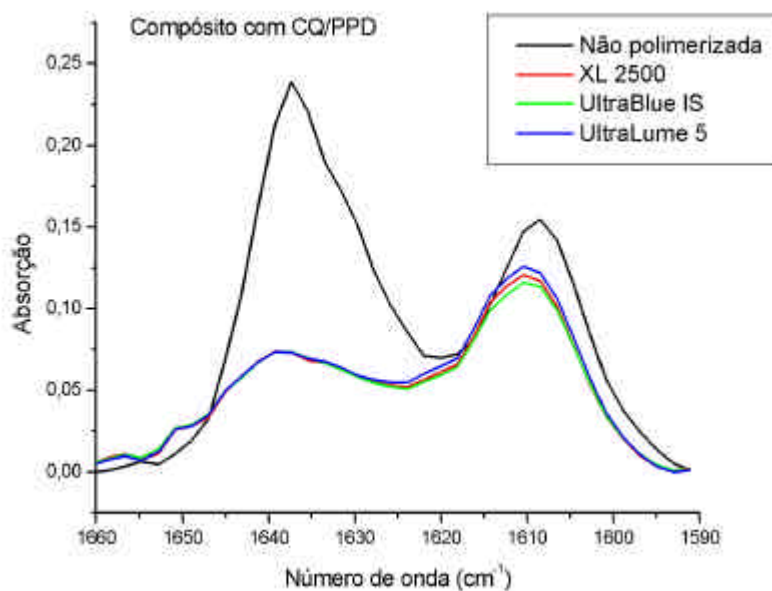


Figura 5.7 – Efeito das fontes de luz no GC do compósito com CQ/PPD

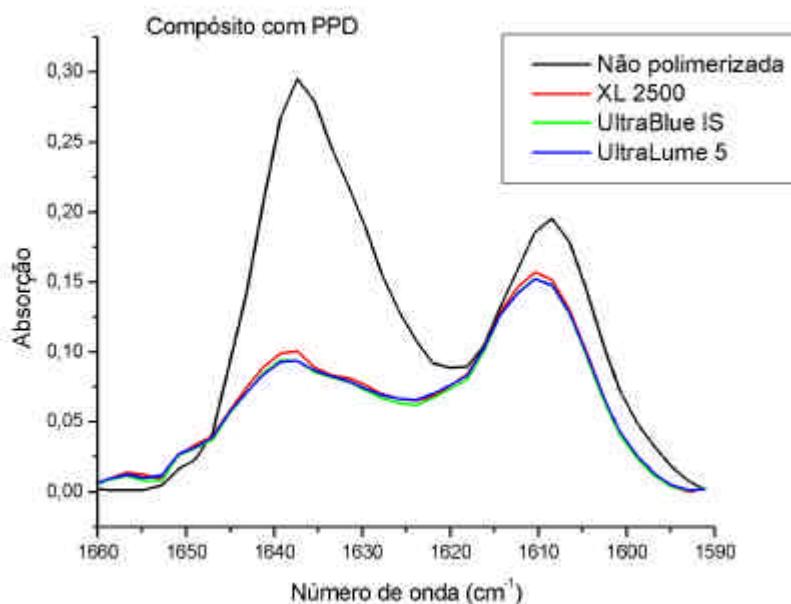


Figura 5.8 – Efeito das fontes de luz no GC do compósito com PPD

Os dados obtidos em cada análise foram convertidos em percentual de grau de conversão, utilizando a **Fórmula 1**. A Tabela 5.2 apresenta a análise de variância e a Tabela 5.3 mostra os valores médios de grau de conversão (%) obtidos por cada compósito para cada fonte de luz.

Tabela 5.2 – Análise de Variância para o grau de conversão (%)

Fonte de variação	G.L.	S.Q	Q.M	Valor	Prob. >F
Compósito	2	32,508197	16,2540989	7,8711	0,0037
Fonte de luz	2	6,934996	3,4674981	1,6791	0,21337
Comp.*Fonte	4	32,5594360	8,1398590	3,9417	0,01794
Resíduo	18	37,1707257	2,0650403		
Total	26	109,1733556			

Tabela 5.3 – Grau de conversão (média %, dp) de compósitos com diferentes fotoiniciadores X fontes de luz

Compósito c/ Fotoiniciadores	XL 2500		UltraBlue IS		UltraLume 5	
	GC %	dp	GC %	dp	GC %	dp
CQ/Amina	65.1 A,a	0,6	62.8 A,a	1,4	63.0 A,a	1,6
PPD/Amina	58,8 B,b	1,8	61,6 A,ab	0,6	62,9 A,a	2,0
CQ/PPD/Amina	61,4 B,a	2,1	60,9 A,a	1,2	62,6 A,a	0,5

Maiúsculas: comparações em colunas. / Minúsculas: comparações em linhas. Médias seguidas de letras semelhantes não diferem estatisticamente ao nível de 5%.

A análise de variância (Tabela 5.2) demonstrou que a interação compósito e fonte de luz foram estatisticamente significantes.

A comparação das médias de GC pelo teste de Tukey (Tabela 5.3) mostrou que para os compósitos contendo somente CQ e CQ/PPD não houve diferença estatisticamente significativa entre as três fontes de luz. Porém, para o compósito contendo somente PPD, o aparelho UltraLume 5 levou a média estatisticamente superior em relação ao XL2500. O UltraBlue IS não diferiu dos demais.

Quando o aparelho XL2500 foi utilizado, o compósito contendo somente CQ apresentou valores de GC estatisticamente superiores quando comparado aos compósitos contendo somente PPD ou CQ/PPD, os quais não diferiram entre si. Já com os aparelhos UltraBlue IS e UltraLume 5, não houve diferença estatisticamente significativa entre os três tipos de compósito.

6. DISCUSSÃO

Os resultados deste estudo mostraram que o 1-Fenil-1,2-Propanodiona (PPD), assim como a Canforoquinona (CQ), possui grande potencial como um fotoiniciador para a iniciação da reação de polimerização de compósitos dentais.

A medida do grau de conversão foi a análise inicialmente escolhida, pois existe um consenso que o aumento da conversão das duplas ligações durante o processo de polimerização pela luz é uma medida crítica para a melhora das propriedades mecânicas, biocompatibilidade e estabilidade de cor de compósitos dentais (Rueggeberg & Craig, 1988; Peutzfeldt & Asmussen, 1992; Obici *et al.*, 2005).

A concentração do fotoiniciador usada nesse estudo (0,4 % em massa) seguiu as concentrações de CQ encontradas em outros trabalhos científicos que analisaram a composição química da matriz orgânica de compósitos comerciais (Taira *et al.*, 1988; Venhoven *et al.*, 1996). Dessa forma, quando utilizado o fotoiniciador PPD, esse seguiu a mesma concentração, a fim de verificar sua eficiência em comparação à CQ.

A amina foi utilizada na proporção 2:1 em massa (amina / fotoiniciador, respectivamente) de acordo com outros estudos que encontraram maiores valores de grau de conversão nessa proporção, quando a amina foi usada com a CQ (Yoshida & Greener, 1994; Teshima *et al.*, 2003; Emami & Soderholm, 2005). Quando a concentração de amina é mais baixa que a de canforoquinona, a colisão espontânea das duas substâncias fica dificultada pela pouca disponibilidade de amina no meio reacional. Dessa forma, algumas moléculas de CQ triplete retornam ao seu estado fundamental de energia, diminuindo a geração de radicais livres. Quando a concentração de amina é maior que a de CQ, a produção de radicais só depende de sua reatividade, pois a colisão entre as moléculas vai ocorrer, por existir excesso de amina no meio reacional (Cook, 1992). Assim, a amina também foi usada juntamente ao PPD, para que ocorresse a comparação

dos dois sistemas iniciadores em iguais condições, mesmo porque, em um estudo piloto da utilização de PPD sem o uso de amina, foi verificado que pouca reação ocorria após a exposição à luz.

Quando da utilização de PPD e CQ juntas, a proporção utilizada foi de 1:1, pois estudos prévios (Park *et al.*, 1999) indicaram que PPD e CQ atuam sinergicamente como fotoiniciadores, produzindo maior grau de conversão nessa proporção.

A utilização de partículas de carga teve por objetivo aproximar o compósito experimental a um comercialmente disponível, pois muitos estudos que verificaram o grau de conversão de resinas com diferentes fotoiniciadores, não o fizeram com a utilização de partículas de carga (Park *et al.*, 1999; Emami & Soderholm, 2005). Assim, a sua não utilização pode levar a maior facilidade da ativação do fotoiniciador pela fonte de luz, e conseqüentemente, a falsos resultados de grau de conversão.

Dessa maneira, foram utilizados dois tipos de partículas de carga com tamanhos diferentes, a fim de dificultar a passagem de luz durante o processo de fotoativação, pois a luz interage com as partículas de carga, resultando na sua absorção e espalhamento, levando a uma significativa atenuação da intensidade de luz em regiões mais profundas (Stansbury, 2000; Leonard *et al.*, 2002; Turssi *et al.*, 2005; Emami *et al.*, 2005). A Figura 6.1 mostra a diferença de translucidez entre uma resina (sem carga) e um compósito (com carga).



Figura 6.1 – Diferença de translucidez entre os materiais. À esquerda compósito polymerizado contendo 50% em massa de carga. À direita resina polymerizada sem carga.

Quando se deseja estudar o efeito dos espectros e densidades de energia das fontes de luz na ativação de compósitos, um fator importante é o diâmetro da ponta das fontes de luz, pois a distribuição da irradiância na extremidade da ponta do aparelho fotoativador não é homogênea (Uhl *et al.* 2002).

Ficou claro que o fator “diâmetro da ponta das fontes de luz” é uma variável importante. De acordo com os resultados da análise das fontes de luz, a emissão de luz pela ponta dos aparelhos fotoativadores não é homogênea. Na periferia, a emissão de luz pelas pontas é menor que a emitida no centro. Resultados que estão de acordo com trabalhos de Uhl *et al.*, 2002 e 2003. Considerando a área original da ponta dos aparelhos como sendo 22 mm² para o XL2500, 24 mm² para o Ultrablue IS e 77 mm² para o UltraLume 5, a irradiância foi de 935 mW/cm²; 530 mW/cm² e 890 mW/cm², respectivamente. Após a padronização do diâmetro da ponta em 22 mm², a irradiância passou a ser de 935 mW/cm²; 597 mW/cm² e 1315 mW/cm², respectivamente, aumentando a irradiância dos aparelhos. Em testes laboratoriais, esse detalhe é particularmente importante, uma vez que a irradiância medida por todo o diâmetro da ponta da fonte de luz representa um valor médio e não representa a irradiância que realmente é aplicada na amostra. Dessa forma, fica evidente a importância da existência de uma relação entre o tamanho da amostra a ser fotoativada e o diâmetro da ponta da fonte de luz.

Um dos objetivos desse estudo foi verificar o espectro de emissão de luz dos aparelhos fotoativadores. De acordo com os resultados de grau de conversão, as fontes de luz do tipo LED (UltraBlue IS e UltraLume 5) conseguiram fotoativar todos os compósitos independentemente do sistema fotoiniciador utilizado. Porém, quando utilizada a fonte de luz de lâmpada halógena para a fotoativação do compósito contendo o sistema fotoiniciador PPD/Amina, o grau de conversão foi estatisticamente menor em comparação ao compósito contendo o sistema fotoiniciador CQ/Amina. Esses resultados estão de acordo com trabalho de Neumann *et al.*, 2005, que encontraram que o PPD possui melhor eficiência

para iniciar a reação de polimerização de resinas quando fotoativado com um aparelho do tipo LED (UltraBlue IS), ao invés do halógeno (Optilux 401).

De acordo com a análise das fontes de luz, verificou-se que a emissão de luz em comprimentos de onda abaixo de 470 nm (região do espectro onde ocorre absorção de luz pelo PPD) (Figura 5.5) foi de 472,2 mW/cm² de um total de 935 mW/cm² para o XL 2500; 466,3 mW/cm² de um total de 497 mW/cm² para o UltraBlue IS e 1102,0 mW/cm² de um total de 1315 mW/cm² para o UltraLume 5. Essa emissão de luz representa 50,5%; 78,1% e 83,8%, respectivamente do total de luz emitida por cada aparelho fotoativador, mostrando que as fontes de luz do tipo LED emitem maior quantidade de luz na região do espectro onde ocorre absorção de luz pelo PPD, portanto levando à obtenção de maiores valores de grau de conversão para os compósitos contendo PPD/Amina, quando fotoativados por fontes de luz do tipo LED, ao invés da halógena. A densidade de energia de cada fonte de luz na região do espectro abaixo de 470 nm foi de 17,9 J/cm²; 28 J/cm² e 29,8 J/cm² para XL 2500, UltraBlue IS e UltraLume 5, respectivamente. Esses resultados mostram que mesmo mantendo a densidade energética total constante (no estudo foi mantida em aproximadamente 35,5 J/cm²), devido à diferença do espectro de emissão de cada fonte de luz, resultados distintos podem ser encontrados em diferentes regiões do espectro. Stahl *et al.*, 2000, analisando as fontes de luz halógena e LED, verificou que mesmo utilizando um valor de irradiância 2,2 vezes menor para a fotoativação de compósitos com a fonte LED, este produziu compósitos com propriedades mecânicas semelhantes aos compósitos fotoativados pela fonte de lâmpada halógena. Portanto, mais importante que a densidade energética total, é a correlação entre o espectro de absorção do fotoiniciador e o espectro de emissão da fonte de luz.

No caso das fontes de luz desse estudo, mesmo a fonte de lâmpada halógena possuindo um espectro de emissão de luz mais amplo do que a fonte LED UltraBlue IS, ela obteve menor emissão de luz na região abaixo de 470 nm. Isso se deve ao fato da diferença no pico de emissão das fontes (XL 2500 – 484 nm; UltraBlue IS – 456 nm). A máxima emissão de luz em comprimentos de onda

menores implica em uma maior disponibilidade de fótons na região de absorção do PPD, contribuindo para a produção de melhores resultados de GC. O UltraLume 5 possui um amplo espectro de emissão de luz devido à presença de LEDs que emitem luz na região UV-Vis, porém com a máxima emissão de luz em 454 nm.

De acordo com os resultados, independentemente da fonte de luz utilizada para a fotoativação do compósito contendo CQ, não existiram diferenças de grau de conversão. Analisando a região do espectro entre 450-490 nm (região de alta absorção de luz pela CQ) (Figura 5.5) (Nomoto, 1997; Obici *et al.*, 2006) verificou-se que as fontes de luz apresentaram similar emissão de luz nessa região, 20,8 J/cm²; 25,7 J/cm²; 21,1 J/cm² para XL 2500, UltraBlue IS e UltraLume 5, respectivamente. Mesmo existindo diferenças nas curvas de emissão de luz dos diferentes aparelhos usados nesse estudo, na região de alta absorção de luz pela CQ, os aparelhos apresentaram resultados similares.

Para o compósito contendo a combinação CQ/PPD não foi observada diferença de grau de conversão quando utilizada tanto a fonte de luz halógena, como as fontes LED. Entretanto, a fonte de luz halógena produziu menor grau de conversão nesse compósito comparado ao com o fotoiniciador CQ. Dessa forma, o efeito de sinergismo esperado entre os fotoiniciadores não ocorreu. A associação dos fotoiniciadores PPD e CQ não conseguiu produzir maiores valores de grau de conversão ao compósito. Era esperado que a associação entre os fotoiniciadores produzisse um maior grau de conversão no compósito, devido a provável utilização de mecanismos diferentes para a formação de radicais livres. Enquanto a CQ reage predominantemente pela abstração de prótons (Figura 6.2), o PPD pode sofrer tanto fotoclivagem (Figura 6.3) como abstração de prótons. Dessa maneira a reação de formação de radicais livres não se torna dependente somente da reação do fotoiniciador com a amina, podendo ocorrer também na sua ausência. Outro fator, é que a combinação de CQ/PPD aumenta a absorção dos fótons disponíveis devido à diferença de seus espectros de absorção de luz (Figura 5.6). Assim, a utilização mais eficiente da energia disponível era esperada.

Porém, diferentemente dos resultados encontrados por Park *et al*, 1999, a associação de diferentes fotoiniciadores não levou a um aumento no GC.

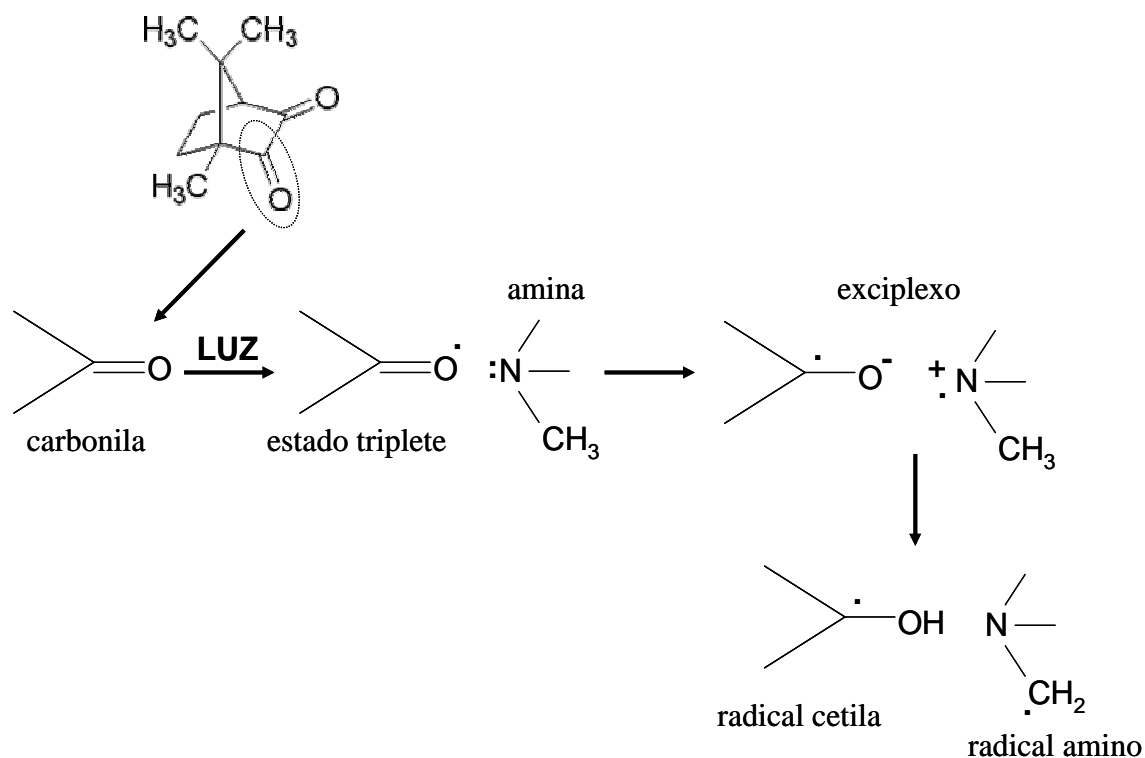


Figura 6.2 – Mecanismo de geração de radicais livres da CQ

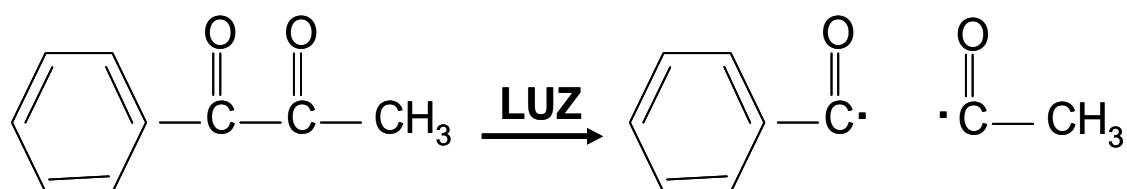


Figura 6.3 – Mecanismo de geração de radicais livres do PPD

A CQ possui intrinsecamente uma coloração amarelada, por isso não seria indicado grandes concentrações desse fotoiniciador em compósitos dentais nas cores mais claras. Assim, uma vantagem do PPD é que, como seu pico de absorção encontra-se em comprimentos de onda menores, ele possui uma

coloração menos amarelada podendo ser aplicado em relativamente maiores concentrações nas composições de compósitos dentais (Sun & Chae, 2000).

Park *et al.*, 1999, verificaram que a redução da concentração de CQ e a sua combinação com PPD levaram à diminuição do matiz e croma das resinas (menor amarelamento). Assim, o uso de PPD em combinação com a CQ pode expandir os limites práticos de concentração de fotoiniciadores.

Assim sendo, para maior entendimento dos fenômenos que envolvem a concentração e o tipo de fotoiniciadores em compósitos dentais e sua associação com as mais diferentes fontes de luz, investigações adicionais poderiam ser conduzidas com diferentes concentrações de fotoiniciadores e tempos de fotoativação. No entanto, este estudo contribuiu para demonstrar o potencial do fotoiniciador PPD para a iniciação da reação de polimerização de compósitos dentais e a importância da correlação entre o espectro de emissão de luz dos aparelhos odontológicos e o espectro de absorção dos fotoiniciadores.

As fontes de luz LED (UltraBue IS e UltraLume 5) mostraram-se aptas para a fotoativação de todos os compósitos independentemente do fotoiniciador utilizado. Porém, a fonte de luz halógena (XL 2500) mostrou-se mais eficiente para a fotoativação dos compósitos contendo somente a CQ como fotoiniciador.

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, concluiu-se que:

7.1. O fotoiniciador PPD demonstrou potencial para a iniciação da reação de polimerização de compósito dentais.

7.2. As fontes de luz do tipo LED foram capazes de fotoativar todos os compósitos e, de maneira geral, produziram os maiores valores de grau de conversão quando o PPD foi utilizado como fotoiniciador.

7.3. A fonte de luz de lâmpada halógena produziu maior conversão quando foi utilizado o fotoiniciador CQ, quando comparado ao fotoiniciador PPD ou à associação PPD/ CQ.

7.4. A associação CQ/PPD não produziu efeito sinérgico sobre os valores de conversão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

3M Innovative Properties Company e Holmes BN. Dental restoratives comprising BIS-EMA 6. US n. 6030606.29 2000:

Allen NS. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: mechanisms and properties. *Journal of Photochem and Photobiol A: Chem* 1996; 100: 101-107.

Alonso RCB, Cunha LG, Correr GM, Brandt WC, Correr-Sobrinho L e Sinhoreti MAC. Relationship between bond strength and marginal and internal adaptation of composite restorations photocured by different methods. *Acta Odontol Scand* 2006; 64(5): 306-313.

Asmussen E e Peutzfeldt A. Influence of UEDMA BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 1998; 14(1): 51-6.

Asmussen E e Peutzfeldt A. Influence of composition on rate of polymerization contraction of light-curing resin composites. *Acta Odontol Scand* 2002; 60(3): 146-50.

Bennett AW e Watts DC. Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation-time. *Dent Mater* 2004; 20(1): 72-9.

*De acordo com a norma da FOP/UNICAMP, baseadas na norma do International Committee of Medical Journal Editors - Grupo Vancouver. Abreviatura dos periódicos em conformidade com o Medline.

Blankenau RJ, Kelsey WP, Cavel WT e Blankenau P. Wavelength and intensity of seven systems for visible light-curing composite resins: a comparison study. J Am Dent Assoc 1983; 106(4): 471-4.

Bowen RL. Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate. US n. 3066112.27 1962:

Cook WD. Colour stability and visual perception of dimethacrylate based dental composite resins. Biomaterials 1985; 6: 257-264.

Cook WD. Curing efficiency and ocular hazards of dental photopolymerization sources. Biomaterials 1986; 7(6): 449-54.

Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. Polymer 1992; 33(3): 600-609.

Emami N, Sjodahl M e Soderholm KJ. How filler properties, filler fraction, sample thickness and light source affect light attenuation in particulate filled resin composites. Dent Mater 2005; 21(8): 721-30.

Emami N e Soderholm KJ. How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites. Eur J Oral Sci 2003; 111(6): 536-42.

Emami N e Soderholm KJ. Dynamic mechanical thermal analysis of two light-cured dental composites. Dent Mater 2005; 21(10): 977-83.

Emami N e Soderholm KJ. Influence of light-curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on the degree of conversion of light-curing resins. J Mater Sci Mater Med 2005; 16(1): 47-52.

Emami N, Soderholm KJ e Berglund LA. Effect of light power density variations on bulk curing properties of dental composites. J Dent 2003; 31(3): 189-96.

Kalliyana Krishnan V e Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. J Oral Rehabil 1998; 25(10): 747-51.

Kurachi C, Tuboy AM, Magalhaes DV e Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. Dent Mater 2001; 17(4): 309-15.

Leonard DL, Charlton DG, Roberts HW e Cohen ME. Polymerization efficiency of LED curing lights. J Esthet Restor Dent 2002; 14(5): 286-95.

Neumann MG, Miranda WG, JR., Schmitt CC, Rueggeberg FA e Correa IC. Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units. J Dent 2005; 33(6): 525-32.

Neumann MG, Schmitt CC, Ferreira GC e Correa IC. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. Dent Mater 2006; 22(6): 576-84.

Nomoto R. Effect of light wavelength on polymerization of light-cured resins. Dent Mater J 1997; 16(1): 60-73.

Obici AC, Sinhoreti MA, Frollini E, Correr-Sobrinho L e Consani S. Degree of conversion and knoop hardness of Z250 composite using different photo-activation methods. Polymer Testing 2005; 24: 814-818.

Obici AC, Sinhoreti MA, Frollini E, Correr-Sobrinho L, Goes MF e Henriques GEP. Monomer conversion at different dental composite depths using six light-curing methods. *Polymer Testing* 2006; 25(3): 282-288.

Ogunyinka A, Palin WM, Shortall AC e Marquis PM. Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites. *Dent Mater* 2006:

Park YJ, Chae KH e Rawls HR. Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins. *Dent Mater* 1999; 15(2): 120-7.

Peutzfeldt A e Asmussen E. Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res* 1992; 71(11): 1847-1850.

Price RBT, Felix CA e Andreou P. Evaluation of a dual peak third generation LED curing light. *Compend Contin Educ Dent Suppl* 2005; 26(5): 331-347.

Rueggeberg F. Contemporary issues in photocuring. *Compend Contin Educ Dent Suppl* 1999; (25): S4-15; quiz S73.

Rueggeberg FA e Craig RG. Correlation of parameters used to estimate monomer conversion in a light-cured composite. *J Dent Res* 1988; 67(6): 932-7.

Rueggeberg FA, Ergle JW e Lockwood PE. Effect of photoinitiator level on properties of a light-cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 1997; 13(6): 360-4.

Ruyter IE e Oysaед H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand* 1982; 40(3): 179-92.

Schneider LF, Consani S, Correr-Sobrinho L, Correr AB e Sinhoreti MA. Halogen and LED light curing of composite: temperature increase and Knoop hardness. Clin Oral Investig 2006; 1-6.

Soh MS e Yap AU. Influence of curing modes on crosslink density in polymer structures. J Dent 2004; 32(4): 321-6.

Stahl F, Ashworth SH, Jandt KD e Mills RW. Light-emitting diode (LED) polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential. Biomaterials 2000; 21(13): 1379-85.

Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization. J Esthet Dent 2000; 12(6): 300-8.

Sun GJ e Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. Polymer 2000; 41: 6205-6212.

Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K e Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. J Dent Res 1988; 67(1): 24-8.

Teshima W, Nomura Y, Tanaka N, Urabe H, Okazaki M e Nahara Y. ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator systems using blue light-emitting diodes. Biomaterials 2003; 24(12): 2097-103.

Turssi CP, Ferracane JL e Vogel K. Filler features and their effects on wear and degree of conversion of particulate dental resin composites. Biomaterials 2005; 26(24): 4932-7.

Uhl A, Michaelis C, Mills RW e Jandt KD. The influence of storage and indenter load on the Knoop hardness of dental composites polymerized with LED and halogen technologies. *Dent Mater* 2004; 20(1): 21-8.

Uhl A, Mills RW e Jandt KD. Photoinitiator dependent composite depth of cure and Knoop hardness with halogen and LED light curing units. *Biomaterials* 2003; 24(10): 1787-95.

Uhl A, Mills RW, Rzanny AE e Jandt KD. Time dependence of composite shrinkage using halogen and LED light curing. *Dent Mater* 2005; 21(3): 278-86.

Uhl A, Mills RW, Vowles RW e Jandt KD. Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies. *J Biomed Mater Res* 2002; 63(6): 729-38.

Uhl A, Sigusch BW e Jandt KD. Second generation LEDs for the polymerization of oral biomaterials. *Dent Mater* 2004; 20(1): 80-7.

Venhoven BA, De Gee AJ e Davidson CL. Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996; 17(24): 2313-8.

Yoshida K e Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 1994; 22(5): 296-9.

APÊNDICE

Valores originais das leituras do grau de conversão

Aromático: Altura medida da linha base ao sinais em 1608 cm^{-1} , característico das ligações vinílicas aromáticas do bisfenol.

Alifático: Altura medida da linha base ao sinais em 1638 cm^{-1} , característico das ligações vinílicas alifáticas do grupamento funcional metacrilato

Al/Ar: Resultado da divisão Alifático/Aromático

GC%: Grau de conversão calculado através da **Fórmula 2**

dp: Desvio Padrão

- Resina composta não polimerizada

	Aromático	Alifático	Al/Ar
CQ	0,17692	0,27197	1,537248
PPD	0,19233	0,29051	1,510477
CQ/PPD	0,15424	0,23434	1,519321

- Resina composta contendo CQ fotoativada com XL 2500

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,20515	0,10987	0,535559	65,16117		
2	0,2301	0,12172	0,528987	65,58869		
3	0,21349	0,11679	0,547051	64,4136	65,05449	0,594763

- Resina composta contendo CQ fotoativada com UltraBlue IS

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,14334	0,08391	0,585391	61,91953		
2	0,15951	0,09299	0,582973	62,07686		
3	0,1787	0,09758	0,546055	64,47843	62,82494	1,43412

- Resina composta contendo CQ fotoativada com UltraLume LED 5

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,17091	0,09283	0,543151	64,6673		
2	0,1941	0,11038	0,568676	63,0069		
3	0,11625	0,06896	0,593204	61,41129	63,0285	1,628112

- Resina composta contendo PPD fotoativada com XL 2500

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,1461	0,09489	0,649487	57,00122		
2	0,1446	0,08992	0,621853	58,83066		
3	0,09013	0,05373	0,596139	60,53306	58,78831	1,766305

- Resina composta contendo PPD fotoativada com UltraBlue IS

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,09515	0,05469	0,574777	61,94734		
2	0,08628	0,05093	0,590287	60,92046		
3	0,07974	0,04605	0,577502	61,76691	61,5449	0,548258

- Resina composta contendo PPD fotoativada com UltraLume LED 5

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,18789	0,1013	0,539145	64,30629		
2	0,14981	0,08907	0,594553	60,63805		
3	0,21717	0,11935	0,549569	63,61616	62,8535	1,949417

- Resina composta contendo CQ/PPD fotoativada com XL 2500

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,11314	0,06721	0,594043	60,90076		
2	0,09587	0,0588	0,613331	59,63126		
3	0,09065	0,04989	0,550359	63,77601	61,43601	2,123583

- Resina composta contendo CQ/PPD fotoativada com UltraBlue IS

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,06921	0,04246	0,613495	59,62043		
2	0,11074	0,06541	0,590663	61,12323		
3	0,07783	0,04485	0,576256	62,07147	60,93837	1,235934

- Resina composta contendo CQ/PPD fotoativada com UltraLume LED 5

	Aromatico	Alifatico	Al/Ar	GC%	Média	dp
1	0,07733	0,0437	0,565111	62,80505		
2	0,07379	0,04256	0,576772	62,03751		
3	0,11779	0,06607	0,560913	63,08129	62,64128	0,540819